

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DE RESINA POLIÉSTER INSATURADA MEDIANTE
RECICLADO DE CELULOSA Y PET, DE MAYOR PROPIEDAD EN
RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y EN MÓDULO DE ELASTICIDAD**

PRESENTA

M.C. ROBERTO JAVIER LOZANO ESCÁRCEGA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

MARZO, 2019

SÍNTESIS DE RESINA POLIÉSTER INSATURADA MEDIANTE RECICLADO DE CELULOSA Y PET DE MAYOR PROPIEDAD EN RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y EN MÓDULO DE ELASTICIDAD

Aprobación de la Tesis:

Dra. María Idalia Gómez de la Fuente

Asesor

Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano

Co-asesor

Dra. Perla Elizondo Martínez

Comité Tutorial

Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada

Comité Tutorial

Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro

Comité Tutorial

Dra. María Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de Estudios de Posgrado

RESUMEN

M.C. ROBERTO JAVIER LOZANO ESCÁRCEGA

Fecha de graduación: Marzo 2019

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas**

Título del Estudio: Síntesis de resina poliéster insaturada mediante reciclado de celulosa y PET de mayor propiedad en resistencia a la tracción y en módulo de elasticidad

Número de páginas: 106

**Candidato para el grado de
Doctorado en Ciencias con
orientación en Química de los
Materiales**

Área de Estudio: Química de los Materiales

Propósito y método de estudio: El objeto del presente proyecto es la síntesis de una nueva resina poliéster insaturada a partir del reciclado de papel (PW) y botellas desechadas de plástico de polietileno tereftalato (PET). Se propone obtener por medio de glicólisis oligómeros de bajo peso molecular, ambos materiales en trietilenglicol (TEG) y en presencia de un catalizador. La resina insaturada se produce a través de una reacción de esterificación de los oligómeros con anhídrido maleico (AM). Los productos glicolizados y la respectiva reacción de resina poliéster insaturada se evalúan por cromatografía de permeación en gel (GPC), difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia infrarroja (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA, dTG), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y resonancia magnética nuclear (RMN). Las propiedades mecánicas de la nueva resina se miden en base a la norma internacional ASTM D638 para resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, lo anterior se compara con una resina poliéster comercial (RC), la cual es de uso frecuente en la industria de polímeros termofijos.

Conclusiones y contribuciones: Mediante métodos de glicólisis se logró disminuir el peso molecular de celulosa y de PET. Se realizó una reacción de esterificación entre los oligómeros de celulosa y PET con AM, el producto obtenido es una resina poliéster insaturada. Las mediciones mostraron que la integridad morfológica inicial del oligómero de celulosa cambió debido a la incorporación de la estructura semicristalina del oligómero de PET y que en la síntesis por esterificación con el anhídrido maleico, se logró una estructura molecular con propiedades hidrofóbicas de mayor propiedad térmica y mecánica con respecto a los oligómeros de origen. Las propiedades mecánicas del producto obtenido sugieren su potencial uso en la industria de polímeros termofijos, siendo viable su aplicación en la industria automotriz. El éxito logrado permite el re-uso de productos de desecho. La producción de la resina insaturada se realiza en condiciones de reacción de baja temperatura (ca. 200 °C) y tiempos cortos (ca. 2 h.) de reacción, además el proceso de síntesis se realiza en una sola etapa y en un medio homogéneo, sin el uso de soluciones tóxicas para el ambiente.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. María Idalia Gómez de la Fuente y Dra. María Guadalupe Sánchez Anguiano asesoras de mi tesis. Así mismo, al Comité de Tesis; Dra. Perla Elizondo Martínez, Dra. Thelma Elizabeth Serrano Quezada y Dr. Rodrigo Alonso Chan Navarro por sus valiosas sugerencias e interés en la revisión del presente trabajo.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), en especial al Laboratorio de Síntesis Orgánica del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES) en donde se realizó la presente investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Centro de Investigaciones de Polímeros de la Universidad de Texas en Austin (UT), por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en el desarrollo de este estudio.

A mi esposa Gaby por formar parte de este proyecto *“sin tu ayuda en estos años no hubiera logrado este objetivo”*. A mi Mamá Soledad su entrega y dedicación en mi formación, mi hermano Luis, mi cuñada Adriana, Camila y Regina por el apoyo moral que siempre me han brindado. Arturo, Mónica y familia Azuara Villanueva. ¡Gracias!

A mis hijas les dedico las siguientes palabras: (a la fecha **Fernanda y Valeria tienen 6 y 7 años, respectivamente**)

Hijas:

Cuando inicie este proyecto que ahora forma parte de nuestra vida no había experimentado a profundidad la ciencia química, el doctorado me permitió estudiar una rama específica y un aspecto particular de la materia, lo disfrute tanto que decidí seguir haciéndolo. Si bien amplié mis conocimientos nada es más gratificante que los momentos en que ustedes se interesaban por lo que hacía; espero que a sus preguntas mis respuestas hayan sembrado un interés continuo por aprender. Abran sus ojos, encuentren lo que les gusta, desarróllenlo con pasión y rían siempre. ¡Las amo!

Agradezco infinitamente a mis compañeros de laboratorio, maestros, doctores y colaboradores de la Universidad Autónoma de Nuevo León que contribuyeron en la realización de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Polímeros naturales.	5
2.2 Polímeros sintéticos.	8
2.3 Generalidades del polietilentereftalato (PET).	11
2.4 Generalidades de la celulosa.	13
2.5 Tendencia industrial en polímeros sintéticos y naturales.	15
2.6 Antecedentes.	18
2.6.1 Despolimerización química de PET.	18
2.6.2 Despolimerización química de celulosa.	22
2.6.3 Síntesis y mezclas de polímeros.	24
2.7 Aportación científica.	26
2.8 Hipótesis.	28
2.9 Objetivo general.	28
2.10 Objetivos específicos.	28
3. MATERIALES Y METODOS	30
3.1 Origen de los reactivos.	30
3.1.1 Manejo de residuos.	30
3.2 Métodos de síntesis.	31
3.3 Procedimientos de glicólisis.	31
3.4 Síntesis de resina poliéster insaturada (UPR _C).	33

3.4.1 Síntesis de referencias (OC ₀ , UPR ₀)	35
3.5 Técnicas y métodos de análisis.	37
3.5.1 Determinación de peso molecular.	37
3.5.1.1 Cromatógrafo de permeación en gel (GPC)	37
3.5.1.2 Dispersión de Luz (DL).	38
3.5.2 Difracción de rayos X (XRD).	39
3.5.3 Determinación de grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR).	41
3.5.4 Estudios de descomposición y estabilidad térmica.	41
3.5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA, dTG).	41
3.5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	42
3.5.5 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	42
3.5.6 Determinación de propiedades mecánicas.	43
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
4.1 Peso molecular.	44
4.2 Difracción de rayos X.	47
4.3 Espectroscopia infrarroja.	50
4.4 Análisis térmico (TGA, dTG, DSC).	57
4.5 Resonancia magnética nuclear.	71
4.6 Propiedades mecánicas.	79
5. CONCLUSIONES	81
6. RECOMENDACIONES	83
BIBLIOGRAFÍA	84

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Difracción XRD de papel reciclado, oligómero de celulosa y su síntesis con anhídrido maleico.	47
Figura 2. Difracción XRD de oligómeros de PET y su síntesis con anhídrido maleico.	48
Figura 3. Difracción XRD de oligómeros de glicólisis (OC_0 , UPR_0) y la nueva resina poliéster UPR_C .	49
Figura 4. Espectro FT-IR de (a) papel reciclado (PW) y oligómero de celulosa (OC) y (b) comparativo entre OC y OC_0 .	52
Figura 5. Espectro FT-IR de (a) PET y oligómero (OPET) y (b) comparativo entre OPET y UPR_0 .	53
Figura 6(a). Espectro FT-IR de UPR_0 y UPR_C .	54
Figura 6(b). Espectro FT-IR de señal del carbono anomérico del UPR_C .	55
Figura 7. Espectro FT-IR de UPR_C expuesto a diferentes temperaturas.	56
Figura 8. Curvas de análisis térmico (a) TGA/dTG y (b) DSC de papel reciclado (PW) y oligómero de celulosa (OC).	58
Figura 9. Curvas de análisis térmico (a) TGA/dTG y (b) DSC de oligómero de celulosa OC y su reacción con anhídrido (OC_0).	60
Figura 10(a). Curvas de análisis térmico TGA/dTG de PET y oligómero OPET.	62
Figura 10(b). Curvas de análisis térmico DSC de PET y oligómero OPET.	63
Figura 11(a). Curvas de análisis térmico TGA/dTG de OPET y su reacción con anhídrido (UPR_0).	65

Figura 11(b). Curvas de análisis térmico DSC de OPET y su reacción con anhídrido (UPR_0).	66
Figura 12. Curvas comparativas de análisis térmico TGA de (a) papel reciclado (PW), oligómero (OC_0) y UPR_C y (b) PET, UPR_0 y UPR_C .	67
Figura 13(a). Curvas comparativas de análisis térmico dTG de OC, OPET y UPR_C .	68
Figura 13(b). Curvas comparativas de análisis térmico dTG de PW, PET y UPR_C .	69
Figura 14(a). Curvas comparativas de análisis térmico DSC de OC, OPET y UPR_C .	70
Figura 14(b). Curvas comparativas de análisis térmico DSC de PW, PET y UPR_C .	71
Figura 15. RMN de protón para OPET	72
Figura 16. RMN de (a) protón 1H (b) carbono ^{13}C para UPR_0	73
Figura 16(c). Espectro de resonancia magnética HSQC para UPR_0	74
Figura 17(a). RMN de (a) protón 1H para OC_0	75
Figura 17. RMN de (b) carbono ^{13}C y (c) espectro de resonancia magnética HSQC para OC_0	76
Figura 18. RMN de (a) protón 1H (b) carbono ^{13}C para UPR_C	78
Figura 18(c). Espectro de resonancia magnética HSQC para UPR_C	79
Figura 19. Diagrama de tensión-deformación de UPRC y RC.	80

LISTA DE ESQUEMAS

	Página
<i>Esquema 1. Unidad repetitiva del polietilentereftalato.</i>	11
<i>Esquema 2. Unidad repetitiva de la celulosa.</i>	14
<i>Esquema 3. Despolimerización de PET con TEG.</i>	32
<i>Esquema 4. Despolimerización de papel con TEG.</i>	33
<i>Esquema 5. Síntesis de resina poliéster insaturada con celulosa, UPR_C.</i>	34
<i>Esquema 6. Síntesis de oligómero de celulosa con anhídrido maleico.</i>	35
<i>Esquema 7. Síntesis de resina poliéster insaturada, UPR₀.</i>	36

LISTA DE ECUACIONES

	Página
<i>Ecuación 1. Índice de cristalinidad</i>	40
<i>Ecuación 2. Tamaño de cristal</i>	41

LISTA DE TABLAS

	Página
<i>Tabla 1. Resultados de pesos moleculares y análisis de difracción XRD</i>	45
<i>Tabla 2. Resultados de estabilidad térmica, pérdida de masa y ceniza residual.</i>	64
<i>Tabla 3. Propiedades mecánicas promedio.</i>	79

NOMENCLATURA

1D	<i>Una Dimensión</i>
2D	<i>Bidimensional</i>
AGU	<i>Unidad anhidroglucosa</i>
AM	<i>Anhídrido maleico</i>
Ambiente	<i>Medio Natural: Suelo, Agua y Aire</i>
ASTM	<i>Sociedad americana para pruebas y materiales</i>
AT	<i>Ácido tereftálico</i>
[Bmim]Cl	<i>Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio</i>
C=C	<i>Enlace covalente doble</i>
C=O	<i>Grupo carbonilo</i>
C-C	<i>Enlace carbono-carbono</i>
CDCL ₃	<i>Cloroformo deuterado</i>
C-H	<i>Enlace carbono-hidrógeno</i>
C-H ₂	<i>Grupo metileno</i>
C-O	<i>Enlace simple carbono-oxígeno</i>
C-O-C	<i>Enlace carbono-oxígeno-carbono</i>
COOH	<i>Grupo carboxilo</i>
Cr. I.	<i>Índice de cristalinidad</i>
D	<i>Polidispersidad</i>
DL	<i>Medición de dispersión de luz</i>
DMSO	<i>Dimetil sulfóxido</i>
DMSOd ₆	<i>Dimetil sulfóxido deuterado</i>
DSC	<i>Calorimetría diferencial de barrido</i>
dTG	<i>Termogravimetría-derivada</i>
EG	<i>Etilenglicol</i>
FT-IR	<i>Espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier</i>
GPC	<i>Cromatografía de permeación en gel</i>
H ₂ O	<i>Agua destilada</i>

H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HSQC	Coherencia heteronuclear cuántica simple
I ₀₂₀	Intensidad de plano 020, banda cristalina
I _{am}	Intensidad de banda amorfa
K	Factor de corrección
mg	Miligramos
mg/min.	Miligramos por minuto
Mn	Masa molecular en número
Mw	Peso molecular en masa
mW	Miliwatts
N ₂	Nitrógeno
OC	Oligómero de celulosa
OH	Grupo hidroxilo
OPET	Oligómero de PET
OPET-OH	Hidroxilo en Oligómero de PET
PE	Polietileno
PET	Polietilentereftalato (IUPAC: poli (oxietileneoxitereftaloilo))
PP	Polipropileno
ppm	Partes por millón
PS	Poliestireno
PVA _C	Acetato de polivinilo
PVC	Cloruro de polivinilo
PW	Papel oficina reciclado (bond)
RMN- ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN- ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón
SnCl ₂	Cloruro de estaño (II)
t	tamaño de cristal
TEG	Trietilenglicol
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano

T_m	<i>Temperatura de fusión</i>
UPR	<i>Resina poliéster insaturada</i>
UPR ₀	<i>Resina poliéster instaurada (OPET y AM)</i>
UPR _C	<i>Resina poliéster insaturada (OPET, OC y AM)</i>
XRD	<i>Difracción de rayos-X</i>
$\beta(1-4)$	<i>Enlace glicosídico</i>
$\beta_{1/2}$	<i>Ancho angular corregido (en radianes)</i>
δ	<i>Desplazamiento químico</i>
θ	<i>Ángulo de difracción</i>
λ	<i>Longitud de onda de radiación</i>

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El estudio de los polímeros originalmente se instruyó como una especialidad de las ciencias químicas; sin embargo, su rápido crecimiento en las últimas décadas además de los factores sociales y naturales que lo acompañan han ocasionado que divisiones de ingeniería, diseño industrial, métodos de fabricación y departamentos de desarrollo de productos estén involucrados en la innovación de plásticos, fibras y elastómeros. Un requisito indispensable en este segmento de la industria es la introducción rápida de nuevos productos de mejor calidad y de mayor eficiencia.

La industria textil previa al desarrollo de los polímeros sintéticos utilizaba fibras que provenían de fuentes naturales como la celulosa de madera, y el algodón o bien, material producido por insectos; sin embargo, en el periodo de 1929 a 1946, Carothers, Whinfield y Dickson fueron los responsables del desarrollo del polietilentereftalato (PET), el cual fue comercializado por primera vez en 1955 siendo utilizado como película y fibra, generado así una corriente de fibras sintéticas que dieron el origen al desarrollo de plantas químicas.

La lista de materiales que usamos diariamente es infinita. La demanda por nuevos materiales aumenta constantemente y muchos de estos productos cotidianos son fabricados usando polímeros, tales como utensilios de cocina

con recubrimiento de teflón, válvulas médicas de silicona, pegamentos epóxicos y cojinetes de nylon, entre otros.

Aunado a lo anterior cabe resaltar que el mercado demanda materiales poliméricos en productos de consumo general como lo son el empaque; pero, segmentos especializados van también en aumento, como lo es la microelectrónica, fotovoltaica, materiales médicos de curación y agentes de administración de medicamentos.

Los polímeros han extendido su aplicación a la industria automotriz ocasionado en parte por el incremento del costo del petróleo, el éxito se puede atribuir también a la flexibilidad de fabricación de autopartes y al reemplazo en la manufactura de piezas y elementos previamente hechos de acero o derivados de este. En el rubro de autopartes es tal la importancia del uso de los polímeros que su volumen actual en la industria excede el consumo de acero y aluminio combinado.

Actualmente, la industria automotriz ha adoptado políticas de sostenibilidad orientadas hacia una responsabilidad ambiental, de acuerdo con el departamento de transporte de los Estados Unidos y su política **“Corporate Average Fuel Economy”** (CAFE), una reducción del 10% en peso de un automóvil puede disminuir el consumo de combustible de 6-8%.^[1,2]

La clasificación de los polímeros se puede reducir a sintéticos y naturales. Los primeros que son derivados del petróleo tienen aplicaciones múltiples como el polietileno (PE) para bolsas de plástico; cloruro de polivinilo (PVC) el cual se usa en aplicaciones médicas como catéteres y guantes; polipropileno (PP) en fabricación de alfombras; poliestireno (PS) para vasos desechables; acetato de polivinilo (PVAc) en adhesivos; nylon 6,6, para fibras de vestimenta y poliéster usado como empaque y para la fabricación de contenedores plásticos, cada uno de los anteriores tiene aplicación en una amplia gama de productos en la industria automotriz, por ejemplo, el poliéster es comúnmente usado en la fabricación de parrillas frontales, marcos de techo solar y puertas de bolsa de aire.

Los polímeros naturales clasificados también como biopolímeros incluyen macromoléculas como los polisacáridos donde destacan el almidón, azúcares y celulosa, también lo conforman las proteínas (enzimas), fibras como la lana, seda y algodón, así como el caucho natural.

En las últimas décadas se ha incrementado el uso de materiales degradables, tal aumento va de acuerdo a las acciones de eliminación de polímeros sintéticos que como desecho contaminan el medio natural; es decir el suelo, agua y aire (ambiente).

Una forma de reducir efectivamente el volumen de residuos plásticos es a través de la degradación parcial. En la mezcla de biopolímeros y polímeros

sintéticos se obtienen polímeros parcialmente biodegradables. Lo anterior tiene sustento en que en una síntesis o mezcla que contiene, por decir polímeros naturales como la celulosa en combinación con PET, estando el primero en cantidades representativas, será eliminado por microorganismos en el ambiente cuando éste se presente como un desecho, este razonamiento abarca como enfoque que el polímero sintético restante deberá también desintegrarse como residuo. De acuerdo con el estudio de mercado de la **BBC RESEARCH**, el consumo mundial de polímeros biodegradables tendrá una tasa de crecimiento del 15.2% del año 2017 al año 2022, lo anterior se proyecta dado el consumo que se obtuvo en 2017 para 484.7 kilotoneladas y el pronóstico aproximado para el año 2022 será de 984.8 kilotoneladas.^[3]

En base a lo anterior, el presente estudio tuvo como principal objetivo el investigar métodos de despolimerización parcial y síntesis de un polímero natural y un polímero sintético. Para el proyecto establecimos como resultado esperado una nueva resina poliéster que cumpliera primeramente con la característica de incorporar en su estructura molecular un polímero biodegradable como la celulosa y posteriormente dadas las excelentes propiedades mecánicas de la anterior, lograr un incremento del polímero en resistencia a la tracción y módulo de elasticidad.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Polímeros naturales

Los polímeros naturales se encuentran en los diferentes contextos de la flora y fauna de nuestro planeta. La ventaja de estos materiales es que son renovables y al ser extraídos de recursos agrícolas y biomasa los convierte en una abundante fuente de materia prima. La amplia variedad permite que sean transformados en múltiples productos para usos como adhesivos, películas termoplásticas, resinas termofijas, geles, entre otro tipo de aplicaciones.

Existen diferentes clasificaciones basadas en su carácter físico, estructura química o bien por su origen, ya sea éste de plantas o animales, tales como el almidón, celulosa, hemicelulosa, glucomanano, agar, pectina, inulina, colofonia, goma guar, goma de algarrobilla, goma de acacia, goma de Karaya, goma de tragacanto, gel de aloe vera, quitina, alginatos, carragenatos, psilio, goma de xantano, en proteínas y lípidos; la soya, gluten de trigo, colágeno, acetoglicéridos, además de otros considerados como polímeros especiales, entre ellos la lignina y el caucho natural.

Si bien la celulosa y hemicelulosa pertenecen a la misma familia que el almidón, la pectina y la quitina (sacáridos) desempeñan un rol diferente ya sea para una función como membranas estructurales, comunicación intracelular o como almacenamiento de energía; lo cual depende directamente de su

estructura química, peso molecular y según sea el caso, por su carácter iónico.

El químico alemán Emil Fischer propuso alrededor de 1890, las estructuras de los azúcares como aldehídos y cetonas polihidroxilados en donde los que contienen de cuatro ó más átomos de carbón se conforman por estructuras cíclicas sin grupo carbonilo libre, es decir son hemiacetales o hemiacetales; estos, al reaccionar con un alcohol generan un compuesto que se denomina glucósido, de tal forma que a una molécula que contiene un gran número de enlaces glucosídicos se le da el nombre de polisacáridos.

Dentro de la diversidad de los polisacáridos se encuentran por su origen los siguientes:

- Algas marinas: Alginato, agar y carragenina.
- Pared celular vegetal insoluble: Celulosa.
- Pared celular vegetal soluble: Pectina.
- Semillas de plantas: fécula de cereales, goma de guar y algarroba
- Tubérculo de planta y raíz: Almidón de papa y tapioca.
- Exudados de plantas: Goma arábiga y goma tragacanto.
- Exoesqueleto de los artrópodos/paredes celulares de los hongos: Quitina.
- Microorganismos: Goma de xantana y gellan.

Hace más de 100 años la celulosa ya era usada en forma de esteres como un producto equivalente a los plásticos o polímeros sintéticos que utilizamos hoy en día, las ventajas de los últimos desplazó su uso; sin embargo, en la últimas

décadas, el entorno social, el impulso en investigaciones y el aporte económico en desarrollo tecnológico buscan nuevos materiales funcionales y que a la vez sean favorables al ambiente, esto ha devuelto el interés en el uso y desarrollo de polímeros de base natural, en especial los sacáridos.

Para lograr obtener nuevos polímeros con propiedades superiores a los existentes se han puesto en práctica la mezcla de polímeros naturales y polímeros sintéticos.

Una de las barreras en el uso de polímeros naturales es que muchos son solubles en agua o al menos sensibles ya que su estructura permite la absorción de agua dada su constitución polar y contenido de grupos hidroxilos de carácter hidrofílico, por lo que su velocidad de degradación es rápida y sus propiedades mecánicas son consideradas de bajo rendimiento cuando estos son expuestas a entornos húmedos. La degradación previamente referida sucede por ruptura de los enlaces de las cadenas de la molécula, lo cual da como resultado una disminución en su peso molecular.

En los polímeros naturales existen enlaces que son sensibles de ruptura vía hidrólisis o bien por ataque enzimático, esto produce fracciones moleculares que transforman o eliminan el compuesto o bien se propicia el fenómeno físico de erosión que conlleva a la disolución del compuesto.

Los polímeros naturales con características hidrofílicas pueden ser modificados por tratamiento físico o reacciones químicas a materiales con propiedades hidrofóbicas.

Para lograr la hidrofobicidad es indispensable modificar la difusión del agua sobre el polímero; el cambio en la morfología superficial ya sea nivel micro o nano del material es indispensable para una adecuada transformación, el cambio en su polaridad disminuirá así su energía superficial.

2.2 Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos pueden ser clasificados en dos categorías basados en su comportamiento térmico: termoplásticos y termoestables.

Un termoplástico se comporta como un fluido por encima de un cierto nivel de temperatura, pero el calentamiento excesivo de un polímero termoestable produce su degradación sin pasar éste por un estado fluido.

Algunos ejemplos de termoplásticos son: el polietileno, polipropileno, poliestireno y PVC; mientras que típicos ejemplos de polímeros termoestables son: los fenólicos, resinas de urea-formaldehído, poliésteres insaturados y resinas epoxi.

El carácter termoplástico o termoestable de un polímero depende de sus propiedades para alcanzar un estado fluido por calentamiento, dicha característica se logra solo si las macromoléculas individuales se separan y a través de una fuerza externa se produce un flujo plástico. Éste es un principio posible para materiales compuestos de macromoléculas lineales o ramificadas unidas por fuerzas secundarias de Van der Waals, dipolo-dipolo o bien enlaces de hidrógeno.

Los termoplásticos pueden ser amorfos como el poliestireno; o semicristalino como, por ejemplo, el polipropileno. En el caso de los amorfos, su flujo plástico tendrá lugar por calentamiento más allá de la temperatura de transición vítrea (T_g); para el semicristalino es necesario calentarlo más allá de su temperatura de fusión (T_m) para alcanzar un estado fluido.

En el caso de los polímeros termoplásticos, el método común para fabricar un producto específico se obtiene propiciando un flujo por calentamiento y vía enfriamiento del mismo se obtiene la forma final deseada. La industria manufacturera convencionalmente utiliza para su procesamiento máquinas de inyección o equipos de extrusión; sin embargo, existe una amplia variedad de sistemas e innovaciones para su manufactura en el mercado.

Una ventaja de los materiales termoplásticos es la propiedad de reutilización, aunque eventualmente en este proceso de reciclado se presenta gradualmente una desventaja, lo cual es la disminución en su peso molar debido a la temperatura usadas en su re-proceso y transformación.

Una característica distintiva de un polímero termoestable es que consiste en unidades de repetición unidas durante su proceso de polimerización de forma covalente. Estos materiales pueden definirse como redes de polímeros formadas por la reacción química de monómeros, en donde al menos uno ellos contiene tres o más grupos reactivos por molécula y que están presentes en cantidades suficientes de modo que exista una etapa de formación de un gel durante la síntesis. Las mezclas de varios monómeros que difieren en su

estructura química y funcionalidad es posible y el gel se forma durante la reacción, en la cual existe una competencia de enlace entre cada monómero. La red de polímeros producida es irreversible, la síntesis de un polímero termoestable se lleva a cabo para transformar el material en un producto con una forma específica, por tanto el proceso de polimerización y figura final se desarrolla al mismo tiempo.

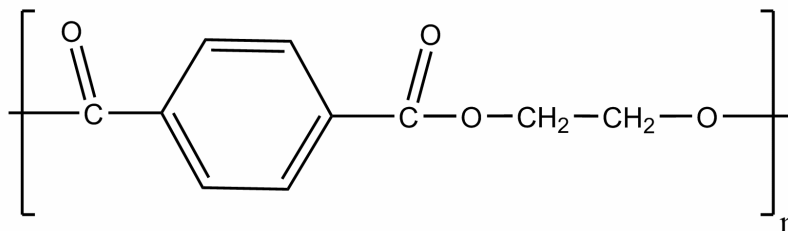
En el caso de los polímeros termoestables su síntesis inicia a partir de monómeros en una fase soluble. En un punto específico de la reacción de sus grupos funcionales se da lugar a una etapa de gel o gelificación, de tal forma que la fase soluble va disminuyendo hasta desaparecer, al mismo tiempo y conforme se pasa el punto de gelificación los materiales reaccionan para formar un producto final en donde los enlaces moleculares están conformados por una red tridimensional. Los polímeros termoestables son generalmente amorfos porque no existe posibilidad de ordenar su estructura de red, debido a las restricciones impuestas por la misma presencia de enlaces cruzados.

Los polímeros termoestables están bien posicionados en el mercado en áreas donde los termoplásticos no pueden competir ya sea por su bajo desempeño derivado de sus propiedades o bien por los altos costos asociados a su transformación, por ejemplo, cuando se requiere resistencia al fuego se utilizan como primera opción los polímeros fenólicos ya que estos son auto-extinguibles y exhiben baja emisión de humos, los poliésteres insaturados se utilizan ampliamente para producir piezas estructurales con refuerzo de fibra de vidrio, mientras que las resinas epóxicas, ésteres de cianato, y las poliamidas se emplean para

aplicaciones en la industria aeronáutica y electrónicas, donde sus excelentes propiedades no pueden ser igualadas por los termoplásticos.

2.3 Generalidades del polietilentereftalato (PET)

El poliéster de mayor uso a nivel mundial es el polietilenterftalato, éste es un polímero termoplástico semicristalino sintetizado a partir de etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (AT). El PET es altamente transparente con propiedades físicas y mecánicas versátiles, con un bajo coeficiente de fricción y un alto módulo de flexión, entre otros. ^[4-6] Su unidad repetitiva se presenta en el Esquema 1, éste es considerado uno de los polímeros de ingeniería más importantes del mercado debido a sus innumerables aplicaciones, entre las que se encuentran la fabricación de fibras, películas y materiales de empaque para alimentos.



Esquema 1. Unidad Repetitiva de polietilentereftalato

El PET presenta una gran resistencia tensil al impacto, así como gran estabilidad térmica por lo que puede ser transformado mediante procesos de extrusión, inyección, inyección-soplado y termoformado.

Durante las últimas décadas, el consumo de bebidas embotelladas (agua y refrescos) ha incrementado la generación de desechos plásticos y el PET se ha convertido en un contaminante del ambiente. Se pronostica que el consumo mundial de PET crecerá 3.8% anualmente de 2016 a 2019, con una capacidad real de 30.3 millones de toneladas por año y un crecimiento estimado en el valor de mercado de \$48.1 mil millones a \$60 mil millones de dólares.^[7]

A nivel mundial, la tasa de reuso de botellas de PET está aumentando y en algunos países este proceso se considera maduro y optimizado. Sin embargo, reciclar PET todavía enfrenta muchos desafíos, uno de estos es eliminar por completo la contaminación de residuos sólidos asociada a los desechos plásticos que llegan a los rellenos sanitarios. La otra es que no se ha prestado mucha atención a la contaminación ambiental que resulta en la producción del polímero. El impacto ambiental se puede reducir mediante un enfoque de reciclaje integral que responda no solo a la reutilización sino también a la despolimerización de PET.

Los métodos de reciclado químico o mecánico se pueden aplicar a los desechos de PET, así como también la incineración directa para la obtención de energía.^[8] El proceso mecánico es el método más común porque tiene una ventaja de bajo costo de procesamiento pero los productos finales están limitados a una baja calidad. El potencial en el reciclaje químico es que permite un proceso de reciclaje integral, donde el PET se despolimeriza a su constitución original, permitiendo la síntesis de nuevos productos de alto valor agregado, también se pueden obtener oligómeros de PET (OPET) de bajo

peso molecular mediante el reciclado químico; la ruptura del enlace en su grupo funcional éster, es un mecanismo ampliamente estudiado y se han desarrollado varios métodos de despolimerización, como hidrólisis, acidólisis, alcoholisis, aminólisis y glicólisis.^[8,9] La viabilidad depende del control de los parámetros de proceso utilizados así como de un análisis económico en las materias primas requeridas para que sea industrialmente rentable. Entre los procesos, la glicólisis tiene la ventaja de usar bajas temperaturas de reacción que se aproximan a los 200 °C en comparación con la hidrólisis que requiere temperaturas superiores a 300 °C, presión en autoclaves y el uso de soluciones adicionales para una adecuada purificación del producto final.

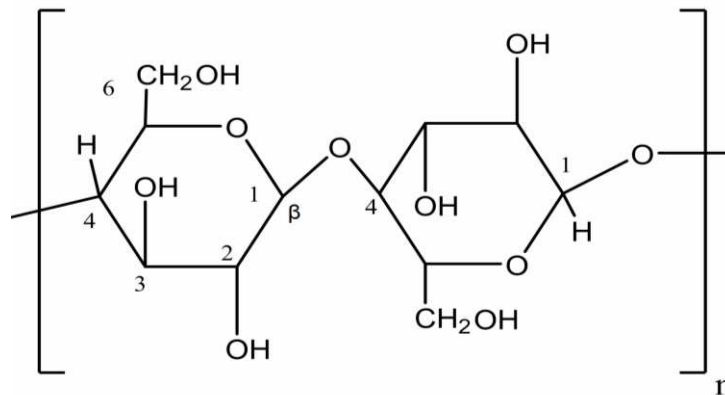
El oligómero producto de la glicolización se puede usar en diferentes procesos químicos. Una aplicación específica es la síntesis de resina poliéster insaturada (UPR), que como ya se mencionó es uno de los polímeros más utilizados en la fabricación de autopartes, así como para la manufactura de tanques de agua, embarcaciones y piscinas, entre otros usos de las resina termoestable.^[10] Se pronostica que el mercado de UPR crezca a \$12.8 millones de dólares para el año 2022, lo anterior atribuido a continuo crecimiento de mercados como la construcción, la energía eólica, los plásticos reforzados con fibra y la industria automotriz.^[11]

2.4 Generalidades de la celulosa

En la sección de biopolímeros, una de las principales moléculas orgánicas renovables en nuestro planeta es la celulosa, un polímero natural presente en

la madera, el algodón y las algas marinas, convirtiéndose así en uno de los recursos de biomasa de alto valor dadas sus ventajas y características de biodegradabilidad y propiedades físico-mecánicas. La celulosa ha sido ampliamente utilizada por investigadores y la industria en el desarrollo de nuevas tecnologías ecológicas en diferentes áreas de aplicación, esto va desde compañías farmacéuticas hasta fabricantes de automóviles. ^[12-15]

La celulosa está compuesta exclusivamente de moléculas de β -glucosa (desde cientos hasta varios miles de unidades). Su unidad repetitiva se presenta en el Esquema 2.



Esquema 2. Unidad repetitiva de la celulosa

Dentro de sus múltiples características una muy importante es que ofrece amplias propiedades mecánicas debido a la forma fibrosa en que se presenta y a su estructura cristalina; esto le da una gran resistencia a la tensión. Sin embargo y debido a que tiene una gran afinidad por el agua sus propiedades mecánicas cambian por la influencia del líquido. Otra característica es se hidroliza por la acción de ácidos fuertes. La hidrólisis completa da como

producto principal la glucosa y otros derivados normalmente no deseados; sin embargo, en condiciones menos drásticas (enérgicas), la celulosa que puede ser obtenida reciclando papel de oficina (PW), periódico y otras fuentes de reuso, puede despolimerizarse parcialmente en un polisacárido de bajo peso molecular.^[16,17] Lo anterior es un proceso de licuefacción, el cual utiliza trietilenglicol como disolvente y en presencia de ácido sulfúrico como catalizador conduce a la formación de oligómeros de celulosa (OC), lo anterior sin sacrificar la estructura del polisacárido. El ácido sulfúrico es un reactivo atractivo dado su bajo costo, seguridad y ventajas de rendimiento en comparación con otros ácidos. Su actividad nucleofílica promueve la ruptura de enlace selectivamente de los grupos C-O-C del anillo de la β -glucopiranososa que constituye a la celulosa, lo que conduce a cadenas de polímero más cortas y a una mayor disponibilidad de grupos hidroxilo, los cuales pueden sintetizarse con otros reactivos.^[18-20] Al controlar los parámetros como temperatura, solvente y catalizador, se puede lograr un proceso sostenible para obtener celulosa con un bajo peso molecular.

2.5 Tendencias industriales en polímeros sintéticos y naturales

Los fabricantes de automóviles han impulsado el uso de materiales a base a fibras naturales en matrices constituidas de un polímero sintético, el diseño de las autopartes usando la combinación de estos materiales tiene la finalidad de disminuir el peso general del auto sin comprometer la calidad y estándares del producto final. El uso de fibras como refuerzo en materiales termoplásticos

o tremofijos propone ventajas para el ambiente, entre estas la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera durante el ciclo de producción y transformación de los polímeros sintéticos.

En conjunto las políticas regulatorias como la CAFE así como el aumento pronunciado en los últimos años de los precios de los plásticos han sido los principales detonadores del consumo de materiales naturales en la industria automotriz. Los fabricantes de autos y sus respectivos proveedores de materiales están buscando nuevos compuestos y técnicas para hacer medios de transporte seguros y más ligeros.

Los productos a base de celulosa ofrecen ventajas mecánicas en resistencia y módulo específico, en comparación con las fibras de vidrio, talcos, refuerzos y rellenos convencionales, por lo que la convierte en un sustituto de preferencia en la fabricación de autopartes.

El reciclado de polímeros sintéticos y de un recurso polimérico natural como el desperdicio de papel es un proceso en el cual se pueden reutilizar las materias primas y contribuir a la reducción de los contaminantes del ambiente.^[21] El reciclaje químico es aún bajo en su capacidad de proceso y sus costos son altos comparado con la producción de materiales de grado virgen, sin embargo existe la oportunidad de fabricar productos de alto valor agregado a partir de esos materiales, siendo estos aplicados en un sector tan importante como la industria automotriz así como la construcción y otros

productos básicos. A estos artículos se les conoce como productos de larga duración, donde el ciclo de vida promedio es de al menos diez años.^[22-24] Las resinas de poliéster insaturado pueden fabricarse con estos materiales de post-consumo brindando un beneficio económico y ambiental.^[25,26]

La cristalinidad de celulosa proporciona propiedades mecánicas que la convierten en un material ideal para polímeros reforzados; sin embargo, tales ventajas se ven desafiadas por la baja compatibilidad química (interfacial) entre la superficie hidrofílica de la celulosa y la estructura hidrofóbica de las resinas sintéticas. Además, la superficie altamente polar de la celulosa la lleva a absorber humedad debido a la alta disponibilidad de grupos hidroxilo que, en consecuencia, disminuyen sus propiedades mecánicas.^[27-30] Estos retos pueden ser la razón de la aplicación limitada de los materiales compuestos de celulosa y matrices sintéticas para la fabricación de autopartes en comparación al uso convencional de materiales compuestos a base de fibra de vidrio.

Para superar estos inconvenientes, la superficie de celulosa necesita ser modificada químicamente. Para lograr lo anterior, se propone una reacción de esterificación en una sola etapa con anhídrido maleico (AM), en donde el grupo ácido del último reaccionara con los grupos hidroxilo de PET y celulosa. El anhídrido participa en la reacción como agente compatibilizante, donde el maleico teniendo dos grupos carboxílicos y que controlando los parámetros de síntesis sin solventes tóxicos como medio de reacción; un extremo carboxílico

se unirá covalentemente a un hidroxilo de la celulosa (-OH), modificando así la superficie y disponiendo el otro grupo ácido para reaccionar adicionalmente con el oligómero OPET-OH. ^[31-34]

2.6 Antecedentes

A continuación se presenta el trabajo realizado por diferentes grupos de investigación, en donde algunos abordan en el mismo sentido que el presente estudio la importancia del reciclado, así mismo se incluyen referencias relevantes que validan el estado del arte del presente proyecto.

2.6.1 Despolimerización química de PET

Karen Adriana Bustos Torres en 2010 ^[35] reportó en su tesis la glicólisis de polietilentereftalato y trietilenglicol como nucleófilo, utilizando el complejo N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetanzinc(II) como catalizador; concluyó que a mayor concentración de glicol y controlando la temperatura de reacción se pueden obtener oligómeros de pesos moleculares específicos. Logró obtener un 100% de degradación del PET bajo condiciones óptimas de reacción en donde la relación molar entre PET/TEG fue de 1:2 con una temperatura de reacción de 195 °C durante dos horas y 1,0% (w/w) de catalizador (con respecto a la masa del PET).

López-Fonseca y cols., en 2011 ^[36] examinaron la cinética de glicólisis de desechos de botellas de PET (polietilenotereftalato) con exceso de etilenglicol (EG), con el objetivo de obtener bis-2-hidroxietil tereftalato (BHET). La reacción se llevó a cabo en presencia de carbonato de sodio como catalizador

en una relación molar de 7.6:1. Controlaron las condiciones de operación como; temperatura (165–196 °C), tamaño de partícula (0.14 a 3 mm), velocidad de agitación (50 a 800 rpm), tiempo de reacción (0 a 10 h), así como el tipo de catalizador, también la concentración de este último fue analizada.

Sus conclusiones indican que en base a estudios previos el carbonato de sodio fue seleccionado como un catalizador adecuado para el proceso y obtención de oligómero de PET ó BHET, lo anterior en exceso de EG. El tamaño de partícula y la velocidad de agitación optimas fueron de 0.25 mm y 600 rpm, respectivamente. Usando una relación molar PET:catalizador de 100:1 se obtuvo aproximadamente 80% de BHET, dicho rendimiento se alcanzó con una temperatura de 196 °C después de 1 h. Los cálculos cinéticos se realizaron de acuerdo a un modelo catalítico reversible en donde observaron que el modelo propuesto fue coherente con los datos experimentales registrados en diferentes condiciones de reacción en términos de temperatura de reacción (165–196 °C) y relación molar de PET: catalizador (400:1 - 100:1). El modelo cinético, se consideró de primer orden en base la velocidad de reacción con respecto a PET, BHET y la concentración de carbonato de sodio, lo cuales describen satisfactoriamente la cinética de la glicólisis con un exceso de etilenglicol.

En 2011, Sánchez y cols. ^[37], realizaron un estudio de catalizadores en la degradación de PET reciclado. La degradación fue seguida de síntesis de resinas poliéster insaturadas. El proceso involucró dos etapas; la primera consistió en reaccionar el PET con TEG a 170 °C, en presencia de un

catalizador, seguida de reacción con anhídrido maleico con la finalidad de obtener resinas poliéster insaturadas. En el mecanismo propuesto, utilizaron una variedad de compuestos que actuaron como catalizadores; se investigó el cloruro de aluminio, sulfato de calcio, hidróxido de litio y acetatos de plomo, calcio y cobre, lo anterior con el objetivo de determinar cuál de ellos aceleraría en mayor grado la degradación de PET. Algunas de sus principales conclusiones fueron que el acetato de plomo y el hidróxido de litio promovieron la degradación en mayor cantidad, siendo el acetato de plomo el más efectivo como catalizador, donde después de dos horas de reacción se obtuvo 94.5% de degradación. La reacción entre el oligoéster obtenido de la glicólisis y anhídrido maleico dio como resultado la formación de una resina poliéster insaturada y manifestaron que fue posible sintetizar resinas poliéster insaturadas a temperatura y tiempo de reacción menores que las reportadas.

En 2013, Sánchez y cols. ^[38], reportaron la degradación de polietilentereftalato, a través de la glicólisis en presencia de dimetil estaño distanoxano como catalizador y trietilenglicol (TEG) como agente nucleófilo. El tiempo de reacción fue entre 40 y 60 minutos, la cantidad de TEG fue entre 3.4 y 5.6 g. y el catalizador usado oscilo entre 0.04 y 0.06% (w/w) en relación a PET. La temperatura de reacción fue constante a 175 °C. Concluyeron que el catalizador aceleró la degradación con un tiempo de reacción de 1 h y una temperatura de 175 °C, además expusieron que el índice de degradación de PET a los 60 minutos, fue de 100%.

En 2013 Zamudio K. y Cuervo L. ^[39] realizaron tesis sobre degradación de PET mediante glicólisis utilizando como catalizador el acetato de zinc, buscaron como objetivo optimizar la cantidad de etilenglicol como agente nucleófilo, en donde plantearon como hipótesis que a mayor cantidad de etilenglicol mayor seria el rendimiento de obtención de bis-hidroxi etilentereftalato (BHET). Los autores lograron sintetizar BHET a partir de PET de envases comerciales post-consumo por el método de glicólisis, en donde la reacción se vio favorecida al controlar la temperatura entre 190 °C y 210 °C, para lo cual se completó la degradación en 3 h., mencionaron que a temperaturas menores la reacción se extiende hasta 24 h.

En 2017 Ovalle-Sánchez A. y cols. ^[40], realizaron degradación térmica de envases post consumo de polietilentereftalato mediante glicólisis utilizando trietilenglicol como agente nucleófilo y probaron el compuesto N¹,N²-bis(2-aminobencil)-1,2-diaminoetano zinc (II) (ABEN) como catalizador con el objeto de obtener cadenas cortas de poliéster (oligómeros). Los procesos de despolimerización se probaron a 180, 190 y 210 °C, y en dos relaciones molares de PET:TEG (1:1.3 y 1:2.6), la cantidad de catalizador utilizado se fijó al 1% (w/w) en relación con el PET. El mejor resultado se obtuvo con el experimento a 190 °C en una relación de masa PET:TEG 1:1.3, además estudiaron el comportamiento de la velocidad de reacción para el mejor experimento midiendo la cantidad de PET degradado en diferentes tiempos de glicólisis. La degradación del PET se favoreció con el uso de ABEN, el cual aceleró la reacción y obtuvieron oligómeros en ausencia de un disolvente

orgánico o medio de reacción. También mencionaron que el catalizador era el más eficiente encontrado hasta el momento. Los oligómeros se obtuvieron con un peso molecular entre 900 y 1500 g-mol⁻¹, siendo el mejor tiempo de reacción 60 minutos con el cual reportaron una total glicólisis de PET.

2.6.2 Despolimerización química de celulosa.

Yamada y Ono en 2001 ^[41], estudiaron la composición de la celulosa licuada en presencia de etilenglicol (EG), en donde ácido sulfúrico en 3% (w/w) en relación con EG fue utilizado como catalizador, lo anterior a una temperatura de 150 °C. Reportaron que en la etapa inicial de la licuefacción (60 minutos) se produce una fracción soluble de 2-hidroxietil-β-D-glucopiranososa y una fracción insoluble. Sus resultados sugieren que la composición química de la celulosa licuada depende fuertemente de la condiciones de reacción ya que cuando la licuefacción se prolonga, los glucósidos se descomponen dando lugar a una gran cantidad de levulinatos. Indicaron que los glucósidos producidos podrían ser utilizados como materiales de algunos polímeros funcionales y los levulinatos se podrían aplicar como material base de algunos productos químicos útiles.

En 2009 Braun y Drogan ^[42], demostraron en su estudio que la celulosa puede ser hidrolizada y esterificada en un solo paso. La reacción la llevaron a cabo en una mezcla ácida compuesta de ácido clorhídrico y un ácido orgánico (acético y butírico). Las reacciones comprendieron un 90% en peso ácido orgánico en agua (correspondiente a 17.5M acético y 10.9M ácido butírico) y HCl 0.027 M, la relación de celulosa con el líquido fue de 0.04 g de sólido por

mL de solución ácida, a una temperatura de 105 °C. Observaron que la esterificación superficial de celulosa se dispersa en disolventes orgánicos y evita la formación de fuertes enlaces de hidrógeno una vez que es secado el producto. Lo anterior se presenta como una alternativa atractiva del uso de la celulosa para nano-compuestos poliméricos debido a sus excepcionales propiedades mecánicas y su naturaleza de compuesto renovable.

Jasiukaityte y cols., en el año 2009 ^[43], estudiaron la degradación (licuefacción) de celulosa en presencia de etilenglicol, usando ácido sulfúrico como catalizador. Para este proyecto, monitorearon el decremento de masa molar en diferentes intervalos de tiempo, reportaron que las regiones de celulosa altamente ordenadas (cristalinas) se mantienen relativamente estables durante más tiempo que la celulosa amorfa. Después de cuatro horas el rendimiento alcanzado de licuefacción de celulosa fue 98.7%, esto realizado a 150 °C, y el catalizador utilizado (H_2SO_4) se fijó al 3% en relación (w/w) con el etilenglicol. Concluyeron que la combinación de alta temperatura, concentración de glicol y cantidad de catalizador causa una rápida despolimerización de la celulosa amorfa y una degradación parcial de regiones de celulosa cristalina.

Lee y cols., en 2014 ^[44], contribuyeron con su estudio en la degradación de polvo de madera para el desarrollo de películas de poliuretano. Para lo anterior reaccionaron la madera en etilenglicol con 3% de H_2SO_4 , a una temperatura de 130 °C durante 90 minutos con una relación (w/w) Madera:EG de 3:1. Concluyeron que la mezcla licuada contiene una fracción de residuos de

madera sin licuar y la fracción soluble es de baja viscosidad que contiene etilenglicol libre, componentes de madera degradados y compuestos derivados

2.6.3 Síntesis y mezclas de polímeros.

Kiziltas y cols., en 2011 ^[45], prepararon una mezcla de polímero a partir de polietilentereftalato y poli-trimetilterftalato (PTT) como matriz y diferentes porcentajes de celulosa microcristalina este último como relleno. El análisis térmico realizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC) indicó que la adición de celulosa no afecta significativamente en la transición vítrea (Tg), Fusión (Tm), y temperatura de cristalización de las mezclas (composites). Encontraron que la temperatura para el inicio de degradación disminuía con el incremento de celulosa cristalina y que la estabilidad térmica igualmente disminuía con el aumento de celulosa, sin embargo el módulo de elasticidad es mayor que la mezcla sin celulosa de PET-PTT, lo cual atribuyen al efecto de refuerzo de la celulosa microcristalina. El estudio térmico también reveló que la celulosa no presenta degradación por debajo de los 300 °C, lo cual indica que se puede utilizar en procesos como el de inyección de la industria automotriz que utiliza ese nivel de temperatura.

Salvador Requejo en 2011 ^[46], presentó en su tesis el proyecto de degradación química de madera, polietilentereftalato reciclado y su aplicación en la síntesis de resinas poliéster. El trabajo consistió en obtener derivados del aserrín como celulosa, lignina y hemicelulosa por medio de degradación

química, lo cual se reaccionó con oligoéster obtenido al degradar químicamente el PET. Los productos celulósicos obtenidos de la madera y el oligoéster se hicieron reaccionar durante dos horas a 120 °C. Indicó que el producto final presentó 73.44% de entrecruzamiento y una distribución de masa molecular de 1718 g·mol⁻¹. Concluyó que las propiedades de la resina obtenida eran óptimas para su aplicación en recubrimiento para exteriores.

Passos y cols., en 2013 ^[47], investigaron la preparación de un polímero compuesto de polietilentereftalato reciclado y fibras de sisal (3 cm longitud de fibras) moldeados por compresión. Utilizaron plastificantes derivados de materias primas renovables; glicerol, citrato de tributilo (TBC) y aceite de ricino (CO), con el objeto de disminuir el punto de fusión del PET reciclado (T_m 265 °C), el cual es lo suficientemente alto para iniciar la descomposición térmica de la fibra lignocelulósica. Los autores reportaron que la adición de los plastificantes disminuyó la temperatura de fusión de PET a 241 °C, según lo indicado por el análisis de calorimetría diferencial de barrido. Exploraron diferentes composiciones para la preparación de materiales compuestos (composite) basados en una proporción fija de 15% en peso de fibras de sisal mezcladas con 85% en peso de PET reciclado con la adición de diferentes tipos y mezclas de plastificantes. La disminución de la temperatura de fusión del PET reciclado, facilitó el procesamiento ya que sin el uso de plastificantes la temperatura es lo suficientemente alta como para provocar significativa la descomposición de la fibra. Además, en su fusión el PET disminuyó su viscosidad esto como resultado de la presencia de plastificantes, por lo que se

incrementó la dispersión de la fibra en el polímero. Este efecto a su vez aumentó la protección de la fibra frente a la descomposición térmica, ya que aumenta la eficiencia de recubrimiento. Indicaron también en sus resultados que la temperatura de descomposición térmica de la fibra es mayor que la observada durante el procesamiento sin plastificante.

La empresa DUPONT desde el año 2014 ^[48], comercializa resina poliéster termoplástica bajo la marca Rynite-PET, el cual contienen fibras de vidrio (15-35%) dispersadas uniformemente en polietilentereftalato. El polímero es especialmente formulado para una rápida cristalización y en promedio tiene un valor de resistencia a la tracción de 158 MPa. Para la fabricación de partes automotrices, herramientas, artículos deportivos, carcasas de electrodomésticos y muebles estructurales; promueven y recomiendan su producto compuesto con 35% de fibra. Este se puede utilizar en equipos convencionales de moldeo por inyección, el producto final presenta una excelente combinación de tenacidad y rigidez, así como reducción en la contracción, moldeabilidad y resistencia a la temperatura.

2.7 Aportación científica

El interés científico recae en proponer un método de reacción nuevo entre un polímero natural y otro sintético, así mismo colaborar en la problemática ambiental previamente expuesta al re-usar materiales de desecho; por lo que el presente estudio aborda la producción de un nuevo compuesto derivado de

la reacción de esterificación entre celulosa (papel oficina) despolimerizada, oligómero de polietilentereftalato y anhídrido maleico para la formación de una resina poliéster insaturada, la cual pueda ser posteriormente aplicada en la fabricación de autopartes, el producto se considera de alto valor agregado en la industria de polímeros y con un impacto substancialmente positivo en el ambiente.

A la fecha, no se ha encontrado informe, artículo o patente sobre la modificación de OC y OPET vía esterificación con AM. Por esta razón, en el presente trabajo se hizo un esfuerzo para preparar un copolímero injertado mediante una reacción de esterificación entre OC, OPET y AM. Se realizó un análisis detallado de la estructura del copolímero a través de cromatografía de permeación en gel (GPC), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja (FT-IR), análisis termogravimétrico (TGA,dTG), calorimetría diferencial de barrido y resonancia magnética nuclear (^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HSQC). Así mismo se evaluaron las propiedades mecánicas de la nueva resina mediante pruebas de resistencia a la tensión y módulo elástico en base a la norma internacional ASTM D638.

El trabajo experimental incluye el desarrollo y producción de una resina poliéster insaturada con celulosa (UPR_C). En general, todo el proceso incluyó dos pasos: producción y purificación de productos vía glicólisis basado en la despolimerización de residuos de PET y residuos de celulosa en trietilenglicol

y producción del poliéster insaturado por proceso de esterificación del oligómeros de PET y celulosa con AM.

2.8 Hipótesis

Mediante reacción de esterificación entre oligómeros de celulosa, oligómeros de PET y anhídrido maleico se produce una resina poliéster insaturada de mayor propiedad mecánica a la tracción y módulo de elasticidad.

2.9 Objetivo general

Sintetizar una resina poliéster insaturada a partir de oligómeros derivados de la glicólisis del PET, oligómeros de celulosa obtenidos por la despolimerización de papel reciclado, ambos en reacción con anhídrido maleico para obtener un producto de mayor propiedad mecánica a la tracción y módulo de elasticidad en relación a una resina comercial.

2.10 Objetivos específicos

1.7.1 Obtener oligómeros de celulosa de papel reciclado por método de licuefacción (Despolimerización con H_2SO_4).

1.7.2 Caracterizar los productos obtenidos de la despolimerización de papel mediante: Dispersión de Luz (DL), difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y resonancia magnética nuclear (RMN).

- 1.7.3 Obtener oligómeros de PET de botellas de plástico desechadas vía glicólisis.
- 1.7.4 Caracterizar los productos obtenidos de la despolimerización del PET mediante: Cromatógrafo de permeación en gel, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y resonancia magnética nuclear (RMN).
- 1.7.5 Establecer las condiciones de reacción entre los oligómeros de celulosa, oligómeros de PET y anhídrido maleico con el fin de obtener una resina poliéster insaturada.
- 1.7.6 Purificar y caracterizar la resina poliéster insaturada mediante técnicas de: Cromatógrafo de permeación en gel, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y resonancia magnética nuclear.
- 1.7.7 Evaluar las propiedades mecánicas de la nueva resina poliéster instaurada mediante pruebas de resistencia a la tensión y módulo elástico en base a la norma internacional ASTM D638.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Origen de los reactivos

El PET proviene de botellas de agua en general de 500 mL de desecho (usadas), estas se trituraron en pequeños trozos (aproximadamente 0.5×0.5 cm), se lavaron con detergente, etanol y diclorometano, eliminando así cualquier rastro de impurezas y adhesivos residuales. La materia prima de celulosa es papel de oficina que se recogió de las áreas locales, para este último por vía mecánica se obtuvieron pequeños trozos de papel (aproximadamente de 0.3×0.8 cm). Solventes y productos químicos utilizados en este estudio fueron; AM, TEG, SnCl_2 , H_2SO_4 (98%), metanol, tetrahidrofurano (THF), dimetil sulfóxido (DMSO) y dimetil sulfóxido deuterado (DMSO-d_6), cloroformo deuterado (CDCl_3) y líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{Bmim}]\text{Cl}^-$) estos se obtuvieron de Sigma-Aldrich grado reactivo para uso en laboratorio, todos los productos químicos se usaron tal y como se recibieron sin purificación adicional. Para evaluar las propiedades mecánicas del producto y para fines comparativos de la aplicación de la nueva resina se obtuvo de la empresa Poliformas Plásticas S.A. de C.V., una resina poliéster comercial PP70 (RC).

3.1.1 Manejo de residuos.

Los residuos líquidos y sólidos que generados se disponen de acuerdo al programa de recolección de residuos que opera en el Laboratorio de Química Industrial del CELAES, de forma general se debe considerar:

Elementos de protección personal para manejo y disposición de residuos líquidos y sólidos contaminados con ácido sulfúrico, tetrahidrofurano, hidrocarburos aromáticos, alcoholes y cetonas.

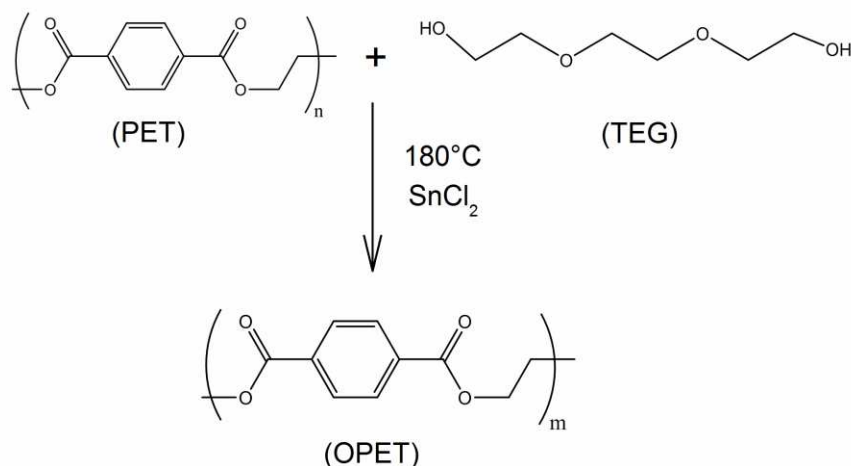
3.2 Métodos de síntesis

El trabajo experimental incluyó la producción y purificación de los productos glicolizados así como la síntesis de resina poliéster insaturada a partir de la reacción entre PET reciclado, celulosa reciclada y anhídrido maleico. Además se realizaron dos reacciones complementarias (referencias comparativas) entre oligómeros de celulosa con anhídrido maleico y oligómeros de PET con anhídrido maleico.

3.3 Procedimientos de glicólisis

La despolimerización de PET se realizó vía glicólisis, a la cual se aplicó el siguiente procedimiento: En un matraz bola de tres bocas se adicionó 180 g de PET purificado, seco y triturado, 92 g de TEG y 3.5 g de catalizador (SnCl_2). Se usó en la reacción un agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y un tubo de entrada de nitrógeno. La reacción se mantuvo a 180 °C durante 3 h en flujo continuo en atmósfera inerte (N_2). Una vez completada la glicólisis, el producto de la reacción se disolvió en THF (50 mL) y metanol (200 mL), luego se lavó tres veces con 50 mL de H_2O destilada para eliminar el exceso de alcohol, después, el producto se filtró y se secó en un horno a 80 °C

durante 24 h. El producto obtenido en cadenas cortas (oligómeros) se presenta en el Esquema 3 y se denominó OPET. ^[49,50]

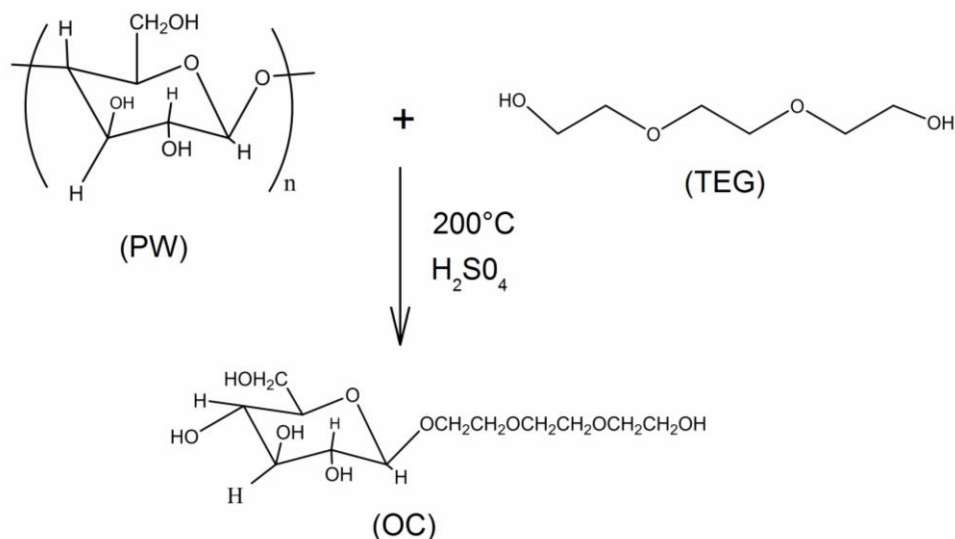


Esquema 3. Despolimerización de PET con TEG. ($n > m$).

El Esquema 4 presenta el proceso de despolimerización de celulosa, la cual se realizó en un matraz de bola de 3 bocas en donde se utilizaron 200 g de hoja de oficina, blanca y usada (celulosa), seca y triturada, 120 g de TEG y 20 mL H₂SO₄ como catalizador.

La reacción se mantuvo a 200 °C durante 4 h, para controlar los parámetros de reacción y mantener un flujo continuo se usó un agitador mecánico, condensador de reflujo, termómetro y un tubo de entrada de nitrógeno. La ruptura de cadena inicia en la fracción amorfa de la celulosa, una vez completada la glicólisis, toda la mezcla de reacción se disolvió en metanol (100 mL) y se lavó dos veces con 150 mL de H₂O destilada para eliminar el

exceso de alcoholes. Después, el producto se filtró y se secó en un horno a 80 °C durante 24 h. El oligómero obtenido se denominó como OC. [51-56]

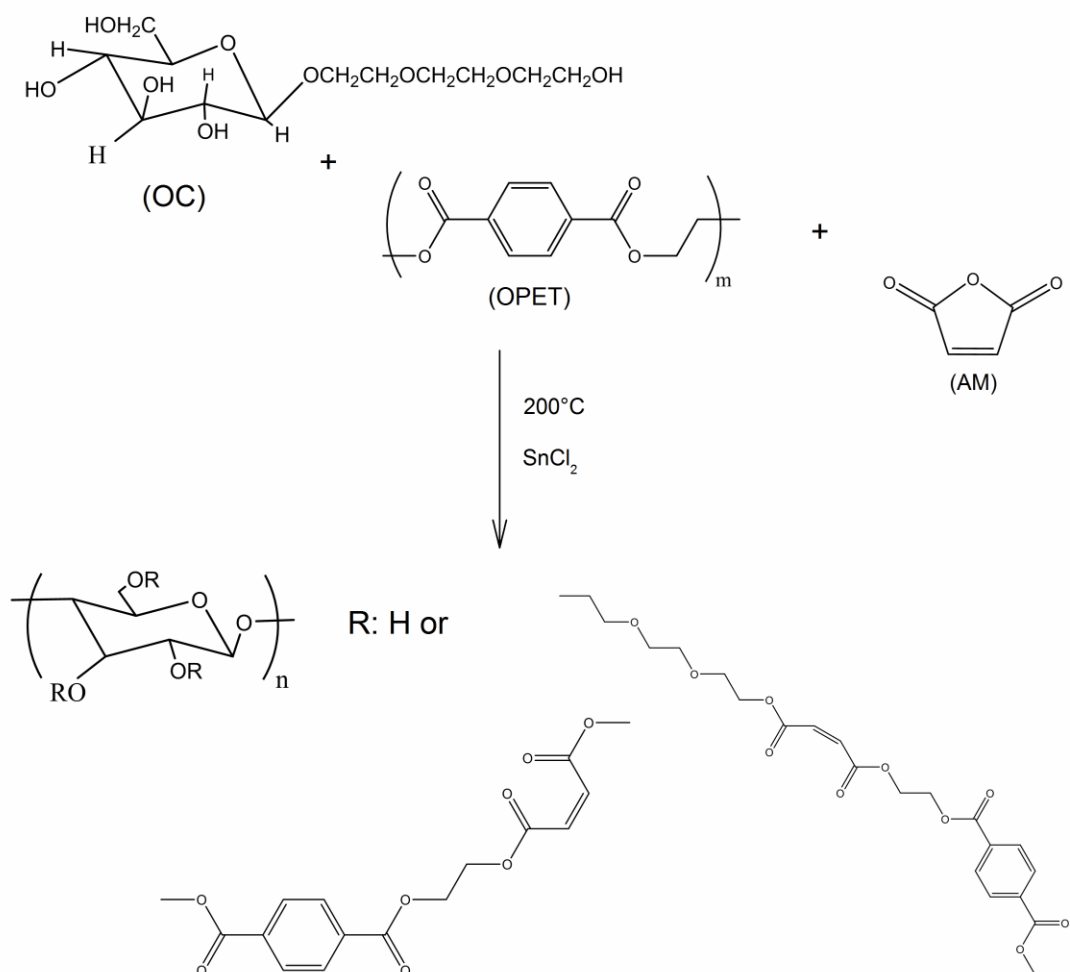


Esquema 4. Despolimerización de Papel con TEG.

3.4 Síntesis de resina poliéster insaturada (UPR_C)

Después de la respectivas glicólisis, el OC y OPET se mezclaron (1.5:1) en un matraz tres bocas con AM (1:2) en atmósfera inerte. La mezcla se calentó a 115 °C durante 1 h, posteriormente la temperatura se aumentó de forma gradual y continua, hasta que la reacción alcanzó 200 °C, seguido de destilación al vacío durante 1 h para eliminar los compuestos de bajo punto de ebullición, una vez terminada la síntesis, el producto se limpió varias veces con 50 mL de H₂O destilada, fue subsecuentemente filtrada y finalmente secada en horno durante 24 h a 80 °C. Posibles mecanismos de reacción para la resina UPR_C se presentan en el Esquema 5. La despolimerización de la celulosa produce cadenas (moléculas) que varían en peso, la celulosa en

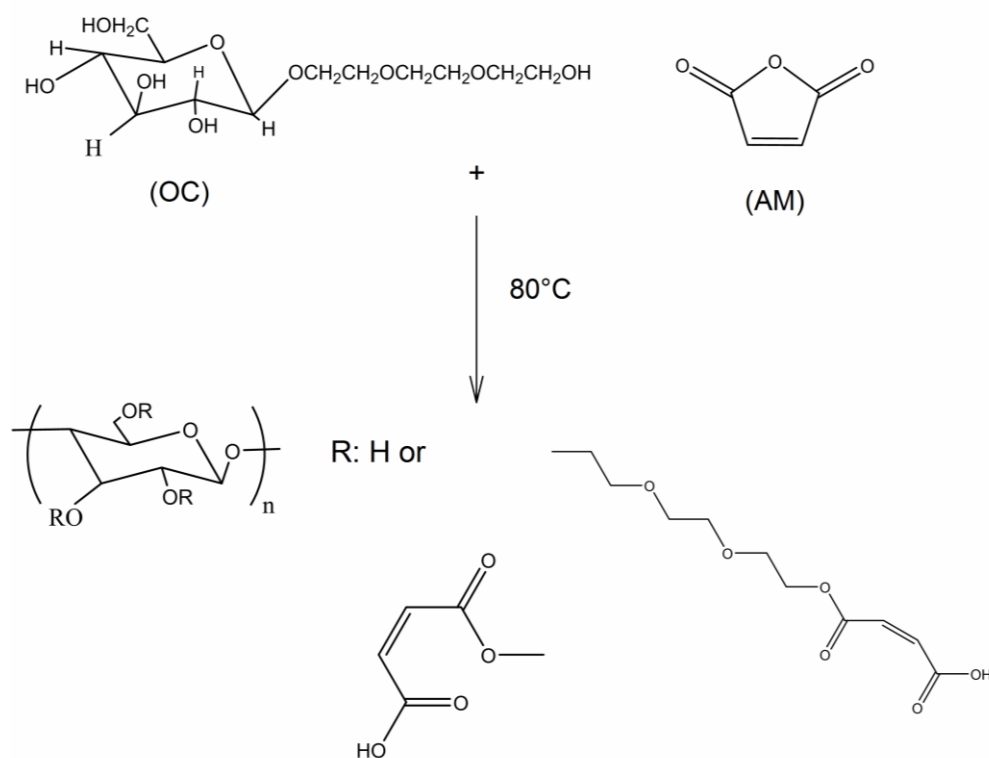
su ruptura de compuesto aumentan sus hidroxilos disponibles o bien reacciona en posibles enlaces con TEG que a la vez tiene un grupo hidroxilo final, después de la síntesis, el UPRc podría estar conformado por grupos hidroxilos, o bien enlaces covalentes de cadena formadas por AM y OPET y otras reacciones secundarias Incluyendo al glicol.



Esquema 5. Síntesis de resina poliéster insaturada (UPR_C).

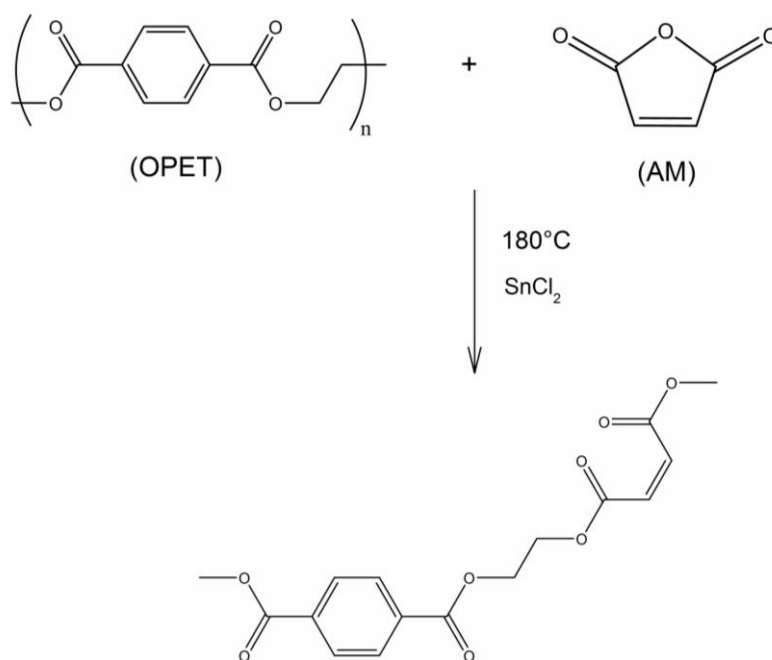
3.4.1 Síntesis de referencias

Se sintetizaron dos referencias (blancos con fines comparativos), ambos en exceso molar de anhídrido, esto con la finalidad de promover la reacción de esterificación. El primer proceso fue OC y AM (1:3) utilizando los mismos equipos y parámetros que UPR_C, pero con temperaturas que oscilan entre 80 y 120 °C al producto final se le denominó OC₀. En el Esquema 6 se proponen posibles mecanismos de reacción.



Esquema 6. Síntesis de Oligo-celulosa con anhídrido (OC₀).

La otra muestra de referencia es una resina poliéster insaturada sin celulosa (UPR₀) que utilizó un método similar con AM y OPET (2:1, Esquema 7). Lo realizado es similar a métodos reportados. [57-59]



Esquema 7. Síntesis de resina poliéster insaturada (UPR₀).

3.5 Técnicas y métodos de análisis

3.5.1 Determinación de peso molecular

3.5.1.1 Cromatografía por permeación en gel (GPC)

La cromatografía por permeación en gel es un tipo de cromatografía líquida en la cual la fase estacionaria es sólida y la fase móvil es líquida. La fase sólida típicamente es un gel de poliestireno, el cual como se comentó sirve como fase estacionaria, misma que se puede obtener comercialmente en una gran variedad de tamaños de poro. Su principal aplicación es la separación de las moléculas en función de su tamaño con la finalidad de estudiar el peso molecular y distribución de polímeros de tal forma que se pueden caracterizar moléculas de polímeros sintéticos y polímeros naturales como los polisacáridos. La técnica es considerada como uno de los métodos de análisis más precisos para medir la polidispersidad en materiales poliméricos.^[60-62]

Se realizaron pruebas a las muestras solubles en THF (OPET, UPR₀) utilizando cromatografía de permeación en gel con el equipo GPC-50, Sistema Young-Lin ACME-HPLC (*Laboratorio de Síntesis Orgánica, Centro de Laboratorios Especializados, Facultad de Ciencias Químicas, UANL*), con una columna de protección PG-Gel 5 mM y usando THF a 1.0 mL·min⁻¹ como eluyente. El sistema cuenta con un detector de índice de refracción diferencial (YL9170) y el standard utilizado fue poliestireno.

3.5.1.2 Dispersión de luz (DL)

La dispersión estática de luz es un método físico-químico para determinar la masa molecular de polímeros, la medición experimental da un valor promedio de la masa molecular. En la celulosa al igual que en otros polímeros el número de unidades monoméricas se da como el grado de polimerización (DP). Existen diferentes métodos (Osmometría, Ultracentrifugación, Viscosimetría entre otros.) para obtener el peso molecular promedio, en donde uno de los más destacados es el de procesamiento directo por dispersión de luz; en el cual, cuando un haz de luz penetra en una suspensión de partículas, una parte de la luz se absorbe, una parte se dispersa o se refleja, otra parte es difractada, y una última parte se transmite. La aplicación del detector de dispersión de luz es mejor para polímeros con altos pesos moleculares, la respuesta de un detector de dispersión de luz se incrementa dramáticamente con el incremento de peso molecular, tal como se describe en la teoría de Rayleigh. En términos más simples, la teoría de Rayleigh dice que las moléculas más grandes dispersan más luz que las moléculas más pequeñas a partir de una fuente de luz dada y que la intensidad de la luz dispersada es proporcional al peso molecular de la molécula. El método descrito requiere la disolución de la celulosa en un solvente específico, lo anterior es un desafío dado que la celulosa tiene una estructura parcialmente cristalina y cuenta con numerosos enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares, por lo que es prácticamente insoluble en los solventes más comunes. Para lograr lo anterior, en el presente estudio se utilizó como cosolvente el líquido iónico de

cación 1-n-butil3-metilimidazolio y cloro como anión inorgánico, es decir cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim]Cl⁻).^[63-68]

Por medio de dispersor de luz marca Precision Detectors modelo PD 2020 (*Centro de Investigaciones de Polímeros de la Universidad de Texas en Austin*), se realizaron pruebas a las muestras de celulosa para reportar su peso molecular promedio, para disolver las muestras se usó un cosolvente de DMSO y [Bmim]Cl⁻.

3.5.2. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales, en donde la difracción se basa en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con una fuente de rayos X. Dicha interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. La radiación electromagnética es de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda más corta, el resultado de la difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La unidad de medida en la región de rayos-X es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m y la espectroscopia de rayos X convencional comprende la región de aproximadamente 0.01 nm a 2.5 nm. La ventaja de esta técnica es que las muestras no requieren una preparación para su análisis y que se caracteriza por ser una prueba no

destruccion ya que los fotones son partículas de masa en reposo y libres de carga.^[69]

Los difractogramas de las muestras se registraron a temperatura ambiente en un equipo Rigaku modelo Print 2200V (***Centro de Investigaciones de Polímeros de la Universidad de Texas en Austin***), el voltaje y la corriente de operación se ajustaron a 40 Kv y 40 mA, respectivamente. El ángulo de difracción de 2θ desde 5° a 60° , se midió a un tamaño de paso de 0.05° . El índice de cristalinidad (Cr.I.) se calculó a partir de los datos de intensidad reflejada utilizando el método de altura máxima ^[70-73], de acuerdo con la ecuación 1:

$$Cr.I. = \frac{(I_{020} - I_{am})}{I_{020}}$$

Ecuación 1. Índice de cristalinidad.

I_{020} es la máxima intensidad de difracción cristalina para 2θ entre 22° y 23° mientras que I_{am} es la intensidad mínima para 2θ entre 18° y 22° para la región amorfa.

La ecuación de Scherrer (Ecuación 2) se usó para calcular el tamaño de cristal (t, nm) de la estructura de celulosa, con respecto al plano (020):

$$\text{Tamaño de Cristal}(t) = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta}$$

Ecuación 2. Tamaño de cristal.

K es el factor de corrección, el cual usualmente se toma como 0.91, λ es la longitud de onda de radiación, θ es el ángulo de difracción, y $\beta_{1/2}$ es el ancho angular corregido (en radianes) a la mitad de la intensidad máxima.

3.5.3 Determinación de grupos funcionales mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR)

El equipo de laboratorio utiliza la técnica de transformada de Fourier infrarroja, el cual produce un espectro infrarrojo y la absorbancia de la luz por parte de la muestra se visualiza en un gráfico. El método permite identificar a través de los grupos funcionales la estructura del compuesto. Todas las muestras se registraron en un espectrómetro Burkert, dentro de un intervalo de 400-4000 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} . *(Laboratorio de Instrumentación Analítica, Facultad de Ciencias Químicas, UANL)*

3.5.4 Estudios de descomposición y estabilidad térmica.

3.5.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA, dTG).

La técnica se usó para determinar los cambios de masa de las muestras durante la descomposición térmica. El análisis termogravimétrico se realizó mediante un analizador térmico Shimadzu modelo TGA-50 *(Centro de Investigaciones de Polímeros de la Universidad de Texas en Austin)* a

una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo flujo continuo de nitrógeno. El peso de la muestra analizada varió entre 15 y 18 mg. Cada medición se realizó por triplicado.

3.5.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se utilizó un equipo Shimadzu modelo DSC-50 (*Centro de Investigaciones de Polímeros de la Universidad de Texas en Austin*) para analizar las temperaturas de transición en cuanto a cristalinidad, transición vítrea y temperaturas de fusión de las muestras, a una velocidad de barrido de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 25 y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. El peso de las muestras varió entre 6 y 10 mg.

3.5.5 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y espectroscopia de coherencia cuántica simple (HSQC) se registraron para los oligómeros de celulosa, OC sintetizado con AM (OC_0) y UPR_C a partir de muestras de 50 mg en 0.5 mL de cosolvente DMSO_{d6} -[BMIM]Cl en una sonda multinuclear de 5 mm, en equipo INOVA 500 de 500 MHz[AutoXDB PFG] (*Centro de Investigaciones de Polímeros de la Universidad de Texas en Austin*). Los productos de UPR_0 y PET se registraron usando el mismo equipo con muestras de 50 mg en 0.5 mL de CDCl_3 . Todos los cambios químicos se reportaron en ppm (δ).^[74-79]

3.5.6 Determinación de propiedades mecánicas

Para la determinación de las propiedades mecánicas de la resina poliéster se realizó un ensayo de tensión-deformación. Para el objetivo anterior se utilizó una máquina electromecánica de ensayo universal Shimadzu, modelo AGS-X de capacidad máxima de 10 kN, (*Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL*) con una velocidad de elongación de $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los ensayos de tensión-deformación se realizaron bajo la norma ASTM D638, lo que permite determinar el valor de resistencia máxima a la tensión y porcentaje de deformación. Se ensayaron tres muestras UPR_C y para fines comparativos se realizaron también tres probetas con resina poliéster comercial PP70 (RC), las dimensiones de las probetas fueron de 165mm de largo x 19.5mm de ancho x 3.2mm de grosor.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El estudio previamente expuesto propone amplios beneficios para el ambiente, si bien se parte del hecho de reciclar papel y el reuso de botellas de PET, no debemos pasar inadvertido la ventaja que se propone en la síntesis final de UPR_C , esta se realiza en condiciones de reacción con temperaturas (180-200 °C) y tiempos (2-3 h.) considerados bajos, pero sobre todo en ausencia de solventes tóxicos (Tolueno) y además el proceso no requiere múltiples pasos para su purificación y extracción. La resina se produce en un medio homogéneo en una sola etapa vía esterificación.

4.1. Peso molecular

Para determinar el peso molecular promedio de PW y OC se realizó directamente una medición de dispersión de luz, los resultados se presentan en la Tabla 1. Los pesos moleculares promedio de OPET y resinas insaturadas sintetizadas se analizaron mediante columnas GPC, las muestras se disolvieron en THF y los resultados se muestran en la misma tabla, se puede observar una disminución en las distribuciones de masa molar entre la materia prima original y los productos obtenidos después de la glicolización^[80], el peso molecular del PET se reduce de 28,000 g-mol⁻¹ a 1,590 g-mol⁻¹ después del proceso de glicolización durante 3 h. La resina sintetizada sin celulosa UPR_0 tiene un aumento en el Mw a 4,081 g-mol⁻¹, mientras que la resina UPR_C es alrededor de 7.5 veces mayor que el de OPET.

Tabla 1.

Resultados de peso molecular promedio y parámetros de difracción de la materia prima, productos de glicólisis y resina poliéster con celulosa.

<i>Materiales y productos</i>	<i>Mn (g mol⁻¹)</i>	<i>Mw (g mol⁻¹)</i>	<i>Đ</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>	<i>Cristal-t (nm)</i>
PW (Papel)	-	108,000	-	72.5	5.2
OC	-	1,157	-	83.4	6.1
OC₀	-	6,320	-	71.2	5.5
PET botella *	25,000	28,000	1.12	32.3	6.2
OPET	909	1,590	2.02	25.1	6.5
UPR₀	1,010	4,081	4.04	23.8	6.3
UPR_c	3,837	11,958	3.12	56.1	6.7

Peso molecular promedio en número (Mn), peso promedio en masa (Mw) y polidispersidad (Đ). Tamaño de cristal (t)

**PET botella; Mn, Mw y Đ de referencia [37].*

La celulosa con un Mw 108,000 g·mol⁻¹ y el PET de 28,000 g·mol⁻¹, son ambas sustancias polares; la primera hidrofílica y la sintética hidrofóbica. Los grupos hidroxilos de la celulosa forman enlaces intermoleculares e intramoleculares donde sus cadenas se unen entre sí por puentes de hidrógeno que la convierte en una macromolécula con una estructura de fibras rígidas e insolubles en típicos medios o soluciones polares o no-polares; de la misma forma el PET en función de su peso molecular está conformado por cadenas lineales que se unen entre sí por medio del éster, el grupo funcional polarizado mantiene sus enlaces mediante interacciones fuertes de tipo dipolo-dipolo, las cuales resultan de la atracción electrostática entre el átomo

de oxígeno cargado negativamente y el átomo de carbono del carbonilo cargado positivamente, se atraen intra-molecularmente, formando así una macromolécula termoplástica, su rigidez es consecuencia a la vez del grupo aromático (benceno), una estructura voluminosa y fácilmente polarizable.

Lo anterior, constituye una de las principales barreras de enlace entre los polímeros, ya que se obtiene una pobre adhesión al intentar mezclar de forma directa un polímero natural con un polímero sintético cuyo producto final presenta bajas propiedades mecánicas. El proceso de despolimerización y la eventual disminución de peso molecular presentados en la Tabla 1, en donde se reportó para el OC un M_w de $1,157 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $1,590 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para el OPET, provee de un medio alternativo de obtener una nueva resina no solamente realizando una mezcla mecánica sino a través de un proceso de síntesis química, que mejora los enlaces atómicos entre polímeros.

Los procedimientos de glicólisis para despolimerizar las materias primas en donde se obtuvieron menores pesos moleculares permitieron que, a través de oligómeros de diferentes especies de polímeros se obtuviera una nueva resina entre un biopolímero y una resina sintética. Los parámetros de glicólisis fueron ampliamente controlados (Temperatura y tiempo de reacción) ya que de su M_w dependen las características y propiedades finales del UPR_C .

4.2. Difracción de rayos X

En la Figura 1, el papel reciclado presenta los característicos picos de cristal de celulosa típicamente asignados a (2θ) 16.7° y 22.4° para los planos de difracción $10\bar{1}$ y 002 respectivamente. El OC muestra un pico de cristal similar a 22.51° , el plano asignado es 002 y se observa que los patrones de difracción son constantes entre el PW, los oligómeros de celulosa y OC_0 . El aumento en el índice de cristalinidad (Tabla 1) puede atribuirse a la reducción en la región amorfa y a una disposición cristalina ordenada.^[80] El índice de cristalinidad se calculó a partir de la relación de altura entre la intensidad del pico cristalino (I_{002}) y la altura amorfa (I_{am}).

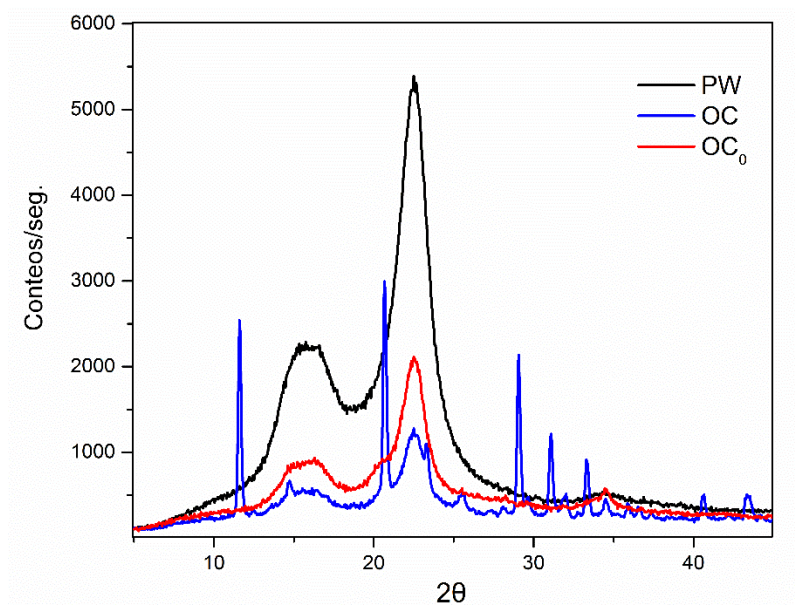
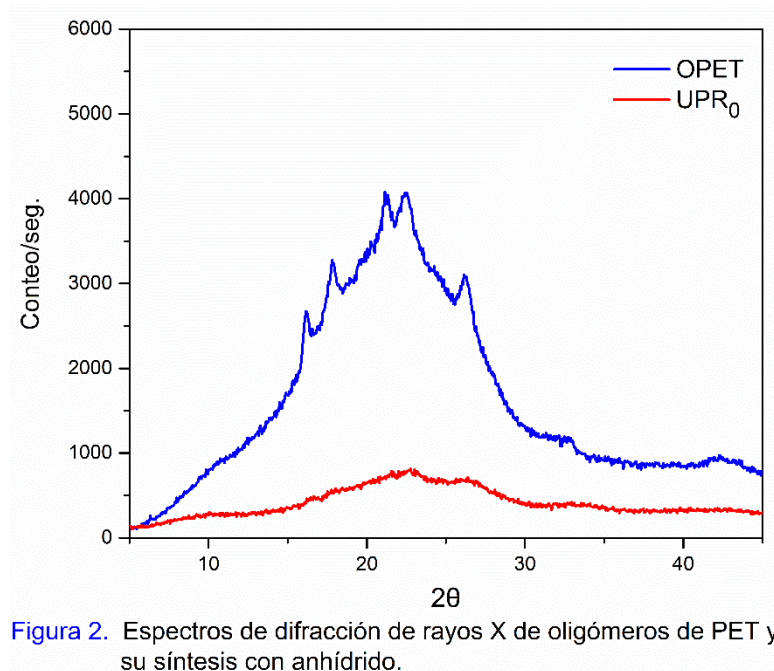


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de papel reciclado, oligómero de celulosa y su síntesis con anhídrido.

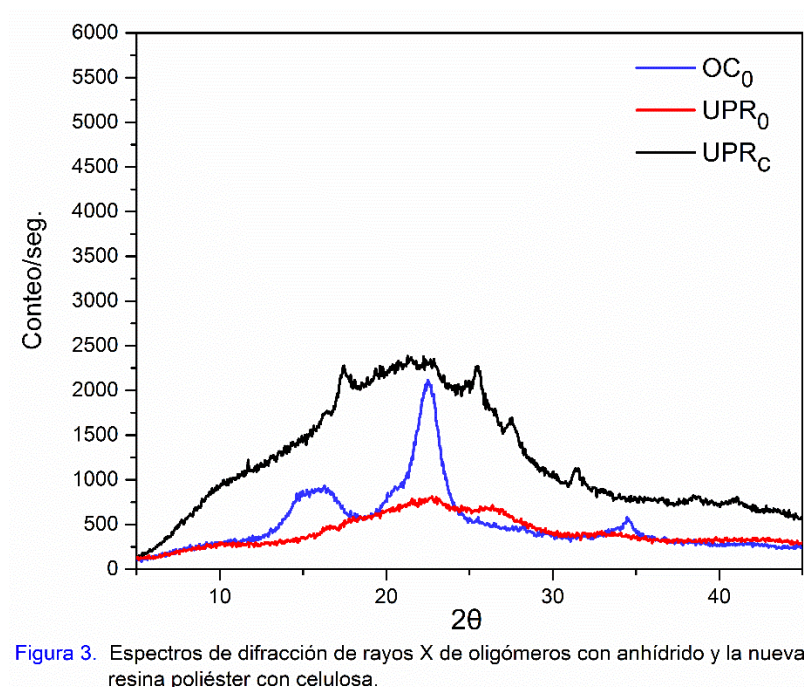
La Figura 2 muestra los patrones de difracción de OPET típicos de la fase triclinica semicristalina (2θ) correspondientes a 16.1° , 17.5° , 21.5° , 22.7° y 26.1° para los planos $\bar{0}10$, 010 , $\bar{1}11$, $\bar{1}10$ y 100 respectivamente; los picos de cristal para UPR_0 se observan a 22.76° y 26.10° , mientras que sus difracciones amorfas están en la región más amplia alrededor de 12.50° y 38.50° . El análisis también revela que la curva UPR_0 es más amplia que la de OPET.



Las síntesis de los oligómeros con el anhídrido maleico (OC_0 y UPR_0) presentan difracción diferentes con respecto a su material de origen, para las muestras con celulosa se observa un patrón cristalino que se asemeja al de la celulosa pura, mientras que para el UPR_0 , su curva muestra un arreglo en

donde la orientación de las cadenas o están en una disposición desordenada o primordialmente en fase amorfa.

La resina poliéster UPR_C muestra una nueva disposición de los patrones de difracción, [81,82] lo que sugiere una nueva estructura de enlaces entre OC, OPET y AM, donde se observan sus picos cristalinos en 17.5° y 26.1° con un índice de cristalinidad de 56.18% (Figura 3, Tabla 1).



El análisis comparativo de XRD también nos revela que los picos mencionados anteriormente para OPET 16.1° , 21.5° y 22.7° se han modificado y ya no se difractan en la nueva resina UPR_C . Se observa que el patrón amorfo de la UPR_0 se desplaza a un patrón cristalino principalmente en la región de 22.5° para el plano 002, lo anterior posiblemente por el efecto de la reacción con el anhídrido.

4.3. Espectroscopia infrarroja

El análisis de los espectros de la despolimerización de PW y OC se muestra en la Figura 4(a). La banda ancha observada en el rango de $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ es la banda característica de los grupos hidroxilo atribuidos a la vibración de estiramiento del grupo O-H. Los picos de los enlaces de hidrógeno de OC tienen una intensidad mayor, en comparación con la muestra de PW. Se puede observar un fuerte aumento en la intensidad de la banda del C-H a 2878 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de los enlaces de alquilo. Un grado más alto de cristalinidad se puede confirmar mediante la vibración de flexión -CH_2 a 1430 cm^{-1} , conocida como la "banda de cristalinidad", [83-86] lo que sugiere que un aumento en su intensidad refleja así un mayor grado de cristalinidad. En el análisis de difracción se mencionó que el OC tiene un mayor índice de cristalinidad, a través del infrarrojo y de forma comparativa se puede además confirmar esta característica. La retención de agua está presente en el pico típico de 1619 cm^{-1} para el OC, el pico aparente en 1353 cm^{-1} corresponde a la deformación en el plano OH. Además, la banda de absorción a 1160 cm^{-1} se atribuyó al estiramiento asimétrico del puente C-O-C de las vibraciones del anillo de piranosa, que también son más intensas debido al efecto de la glicólisis; el catalizador ácido descompone los enlaces de hidrógeno y amplía la exposición de C-H, C-C, C-OH y C-O-C. La intensidad de bandas en 1103 , 1055 , 1032 cm^{-1} se asignan al estiramiento del C-O de la celulosa y la banda en 892 cm^{-1} se asigna a los enlaces glicosídicos $\beta(1\text{-}4)$ [87-89] del estiramiento asimétrico del anillo fuera de fase.

El PET y los oligómeros obtenidos de su glicólisis en TEG se muestran en la Figura 5(a). La banda a 3404 cm^{-1} indica la presencia del grupo alcohol -OH , las bandas a 2941 cm^{-1} y 2872 cm^{-1} corresponden a la deformación asimétrica y simétrica de la vibración de estiramiento C-H , respectivamente, una banda intensa del éster de carbonilo C=O se observa a 1716 cm^{-1} , enlaces aromáticos CH a 1505 cm^{-1} , deformación CH_2 a 1454 cm^{-1} , 1267 cm^{-1} y 1099 cm^{-1} vibración asimétrica del éster CO y vibración simétrica del éster, también en 935 cm^{-1} para el CH fuera del plano de flexión del C-OH , la banda a 873 cm^{-1} indica las vibraciones de CH aromáticas fuera del plano y alrededor de 726 cm^{-1} es la banda relacionada con el para-sustituido del anillo aromático.

La síntesis de AM con OC (OC_0) y OPET (UPR_0) se muestran en las Figuras 4(b) y 5(b), respectivamente, el doble enlace C=C del AM se puede observar alrededor de 1635 cm^{-1} para OC_0 y 1645 cm^{-1} para UPR_0 , así como la banda de estiramiento simétrica para el carbonilo a 1720 cm^{-1} y 1716 cm^{-1} , este enfoque comparativo demuestra que el AM fue y puede ser sintetizado de manera eficiente con oligómeros naturales o sintéticos. ^[90-94]

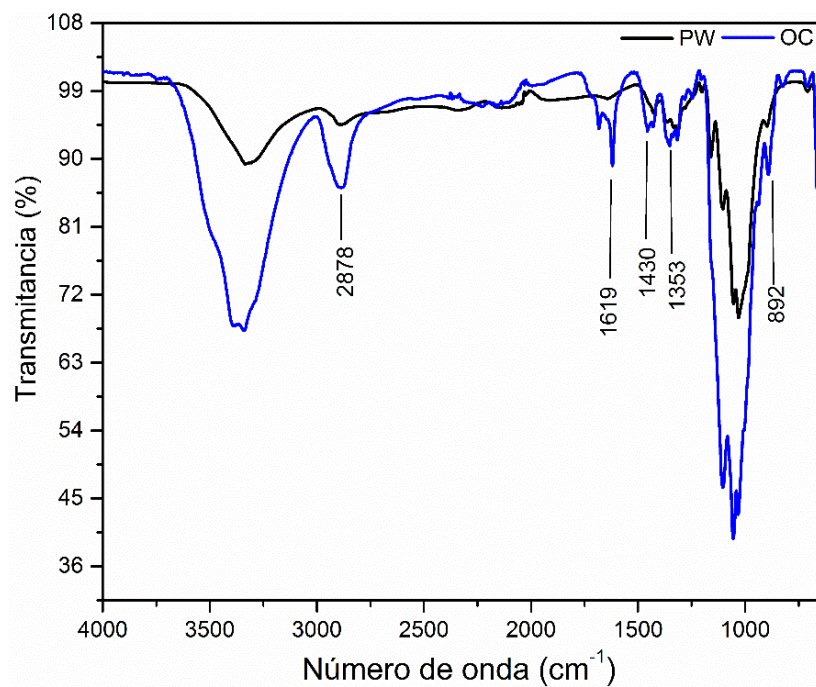


Figura 4(a). Espectro FT-IR de papel y oligómero de celulosa.

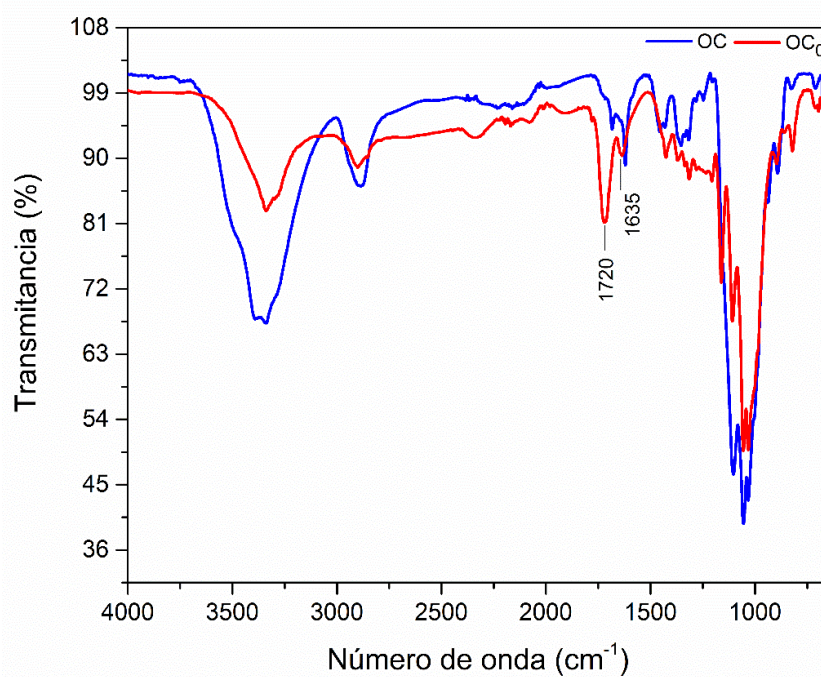


Figura 4(b). FT-IR de oligómero y su síntesis con anhídrido maleico.

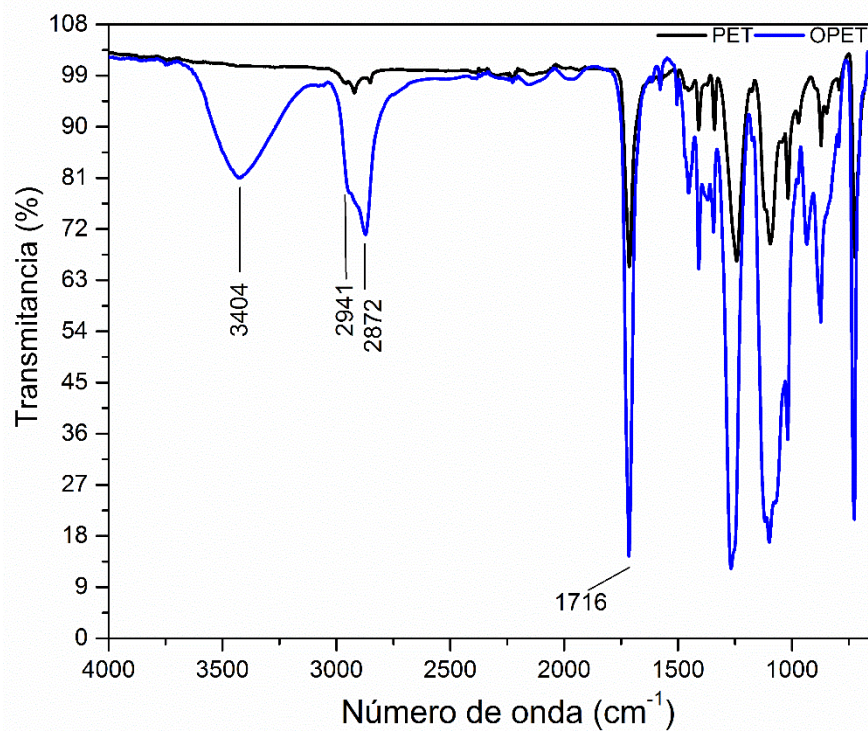


Figura 5(a). Espectro IR de PET botella y oligómero de glicólisis.

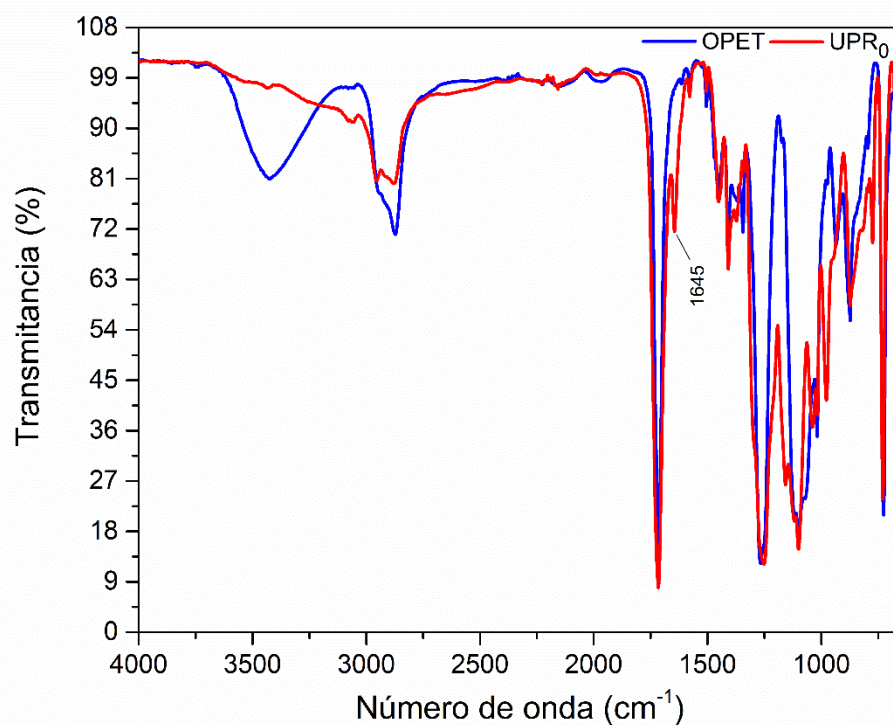


Figura 5(b). FT-IR oligómero de PET y su síntesis con anhídrido.

El espectro UPR_C de resina poliéster insaturado se presenta en la Figura 6(a) y 6(b). Las bandas descritas para la celulosa, PET y sus derivados pueden reconocerse en dicha Figuras. Aunque la celulosa y los polímero sintéticos bajo estudio tienen bandas espectroscópicas similares, la configuración β de estiramiento del carbono anomérico de la cadena principal de celulosa es visible a 898 cm^{-1} tal y como se muestra en la Figura 6(a) y para mayor detalle se amplía en la Figura 6(b).

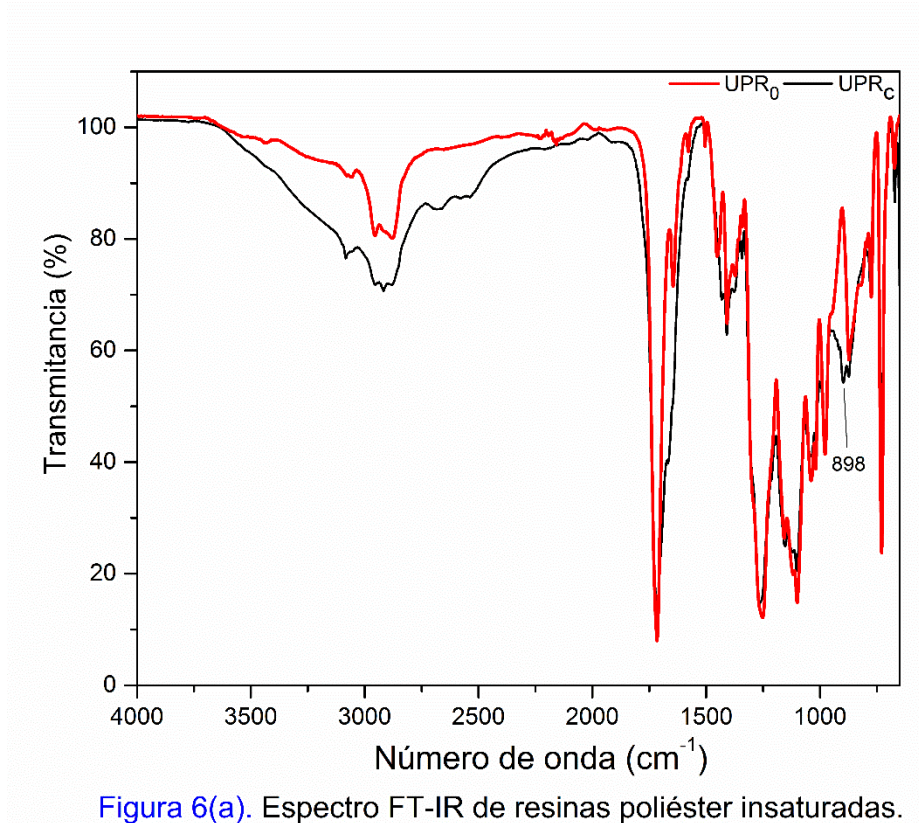


Figura 6(a). Espectro FT-IR de resinas poliéster insaturadas.

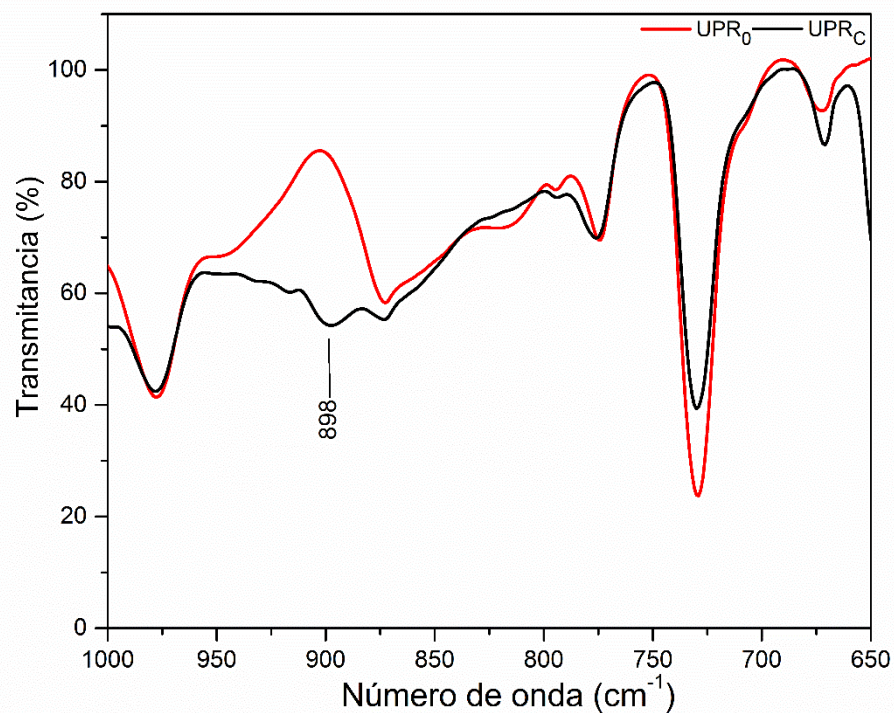


Figura 6(b). FT-IR de carbono anomérico presente a 898cm^{-1} para UPR_c

El análisis comparativo de bandas de la resina sintética UPR₀ y la nueva resina de poliéster insaturado muestra que comparten una configuración muy similar; ambos tienen una reducción en los grupos OH y aunque tienen una intensidad diferente en las bandas C-H, se observa la presencia en ambos. El mismo análisis corresponde al doble enlace C=C de la AM, que además comparten alrededor de 1635 cm^{-1} , la banda anomérica para el UPR_c se puede apreciar a 898 cm^{-1} .

La Figura 7 presenta una serie de espectros de diferentes muestras de UPR_c tratados a determinadas temperaturas en un horno cerrado durante 30 minutos por muestra. En la muestra inicial sin calentamiento se observa el doble enlace C=C del AM alrededor de 1668 cm^{-1} , la banda continua presente

después de 233 °C; el infrarrojo revela una mejor resolución del doble enlace. El análisis térmico y sus fases de descomposición se revisarán en la siguiente sección, donde la temperatura máxima de fusión examinada por DSC es de aproximadamente 233 °C, y el TGA muestra que a tal temperatura la resina es aun térmicamente estable. El análisis termogravimétrico para la descomposición, revela que a 390 °C se alcanza una etapa de descomposición máxima; a tal temperatura, la banda a 2917 cm^{-1} muestra una reducción, lo que corresponde a los enlaces alquilo y a 1716 cm^{-1} se presenta una banda de menor intensidad por estiramiento del éster carbonílico C=O y el doble enlace C=C en 1668 cm^{-1} desaparece por descomposición. Al incrementar la temperatura a 439 °C hay una pérdida de masa del 55%, el análisis por FT-IR del residuo muestra las bandas correspondientes al estiramiento del anillo de benceno, deformación de CH_2 , estiramiento C-O-C de las vibraciones del anillo de celulosa y la vibración de flexión de CH_2 .

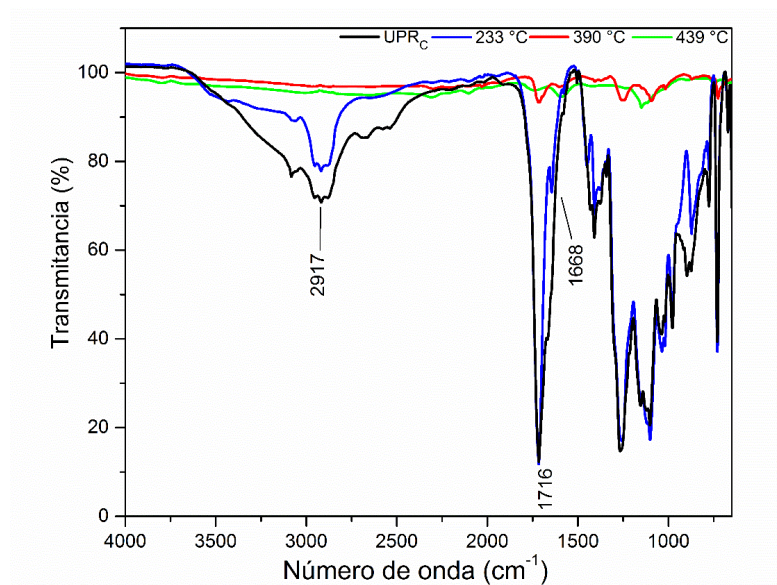


Figura 7. Análisis de IR para descomposición de UPR_c a diferentes temperaturas.

4.4 Análisis térmico (TGA, dTG, DSC)

El análisis térmico se realizó mediante gravimetría y calorimetría diferencial de barrido. La síntesis de la nueva resina insaturada UPR_C se comparó con la materia prima reciclada PET, PW y sus respectivas despolimerizaciones, así como con las reacciones con anhídrido, es decir OC₀ y OPET₀.

La celulosa como ya es conocido, no tiene las propiedades térmicas de un polímero termoplástico, lo anterior en relación a presentar características temperaturas de transición cristalina (T_g) y fusión (T_m). El análisis gravimétrico del papel reciclado nos muestra en la Figura 8(a) que inicia su descomposición aproximadamente a 254 °C, la misma figura muestra la curva dTG para un máximo de temperatura de descomposición a 374 °C y se reporta una pérdida de masa del 42%. En la Figura 8(b) el DSC revela un pico de cristalización a una temperatura máxima a 152 °C, la cual en comparación con la curva de OC demuestra que la estabilidad térmica del oligómero disminuye ya que su descomposición inicia aproximadamente a 126 °C y el dTG muestra una temperatura de descomposición máxima a 360 °C donde la pérdida de masa alcanza aproximadamente un 50%, la variación podría ser el resultado de diferentes tamaños de oligómeros por su grado despolimerización; un factor adicional para la disminución en estabilidad térmica podría atribuirse al aumento de los grupos hidroxilo.^[95]

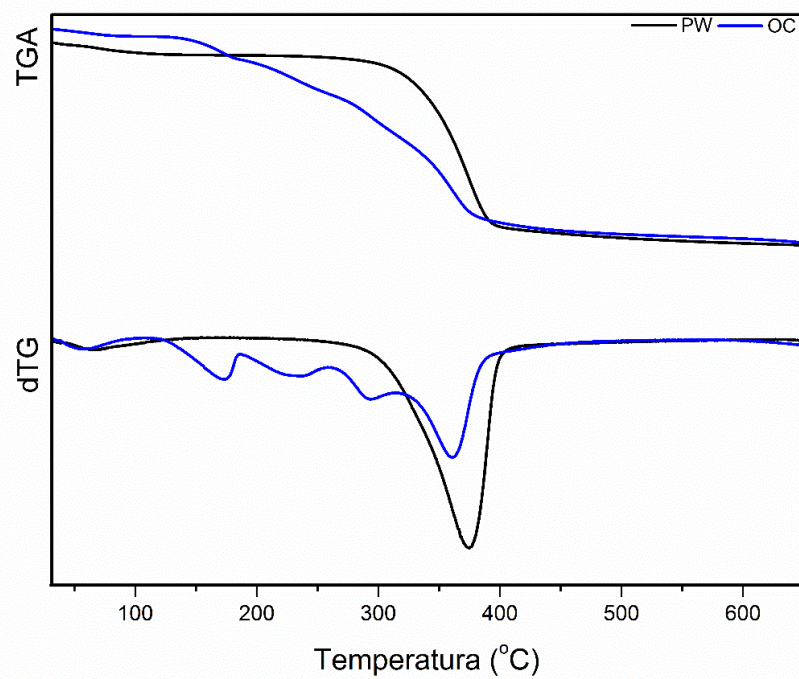


Figura 8(a). Curva termogavimétrica TG/dTG de PW y OC
 (Atmósfera N_2 / 50 mL min^{-1} y velocidad de calentamiento de 20 °C min^{-1})

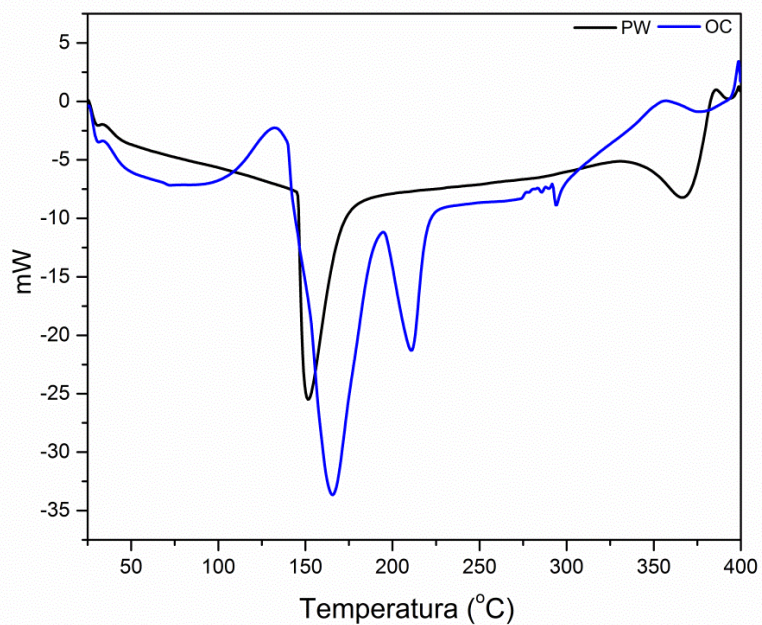


Figura 8(b). Diferencial de barrido DSC de PW y OC
 (Atmósfera N_2 / 50 mL min^{-1} y velocidad de calentamiento de 20 °C min^{-1})

En la Figura 9(a), el OC₀ muestra una mayor temperatura para el inicio de su descomposición que el OC (180 °C frente a 126 °C, respectivamente), proponiendo que el incremento en estabilidad térmica se debe a la compatibilidad con el anhídrido maleico. La temperatura de transición cristalina observada en la Figura 9(b) aumenta a 159 °C mientras que el dTG muestra dos temperaturas de descomposición, una a 364 °C y una temperatura máxima de descomposición a 449 °C, esta última para una pérdida de masa del 49%. La ceniza residual de PW, OC y OC₀ es del 33.55%, 32.14% y 43.32% respectivamente, lo anterior a una temperatura final de prueba de 650 °C (Tabla 2). Los resultados muestran un aumento de ceniza para OC₀ y exhibe mayor estabilidad térmica, esto probablemente se debe a la reacción del polímero con el anhídrido maleico donde el producto presenta mayor estabilidad térmica.

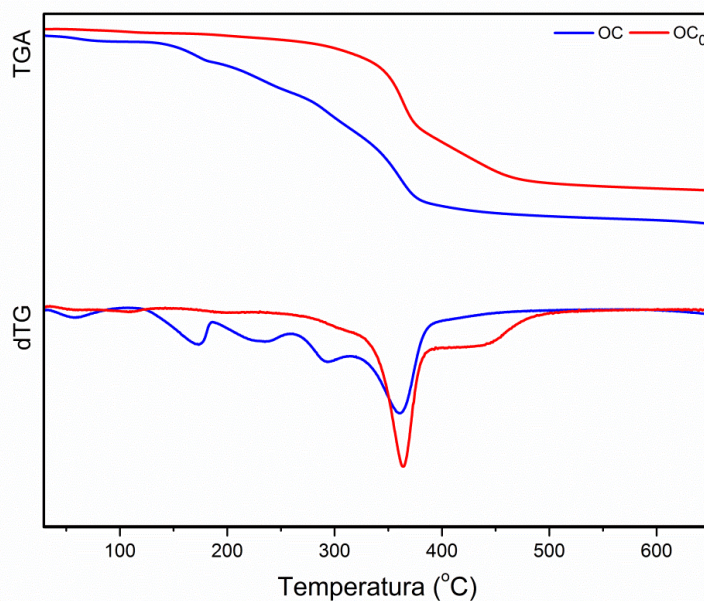


Figura 9(a). Curva termogavimétrica TG/dTG de OC y OC₀
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

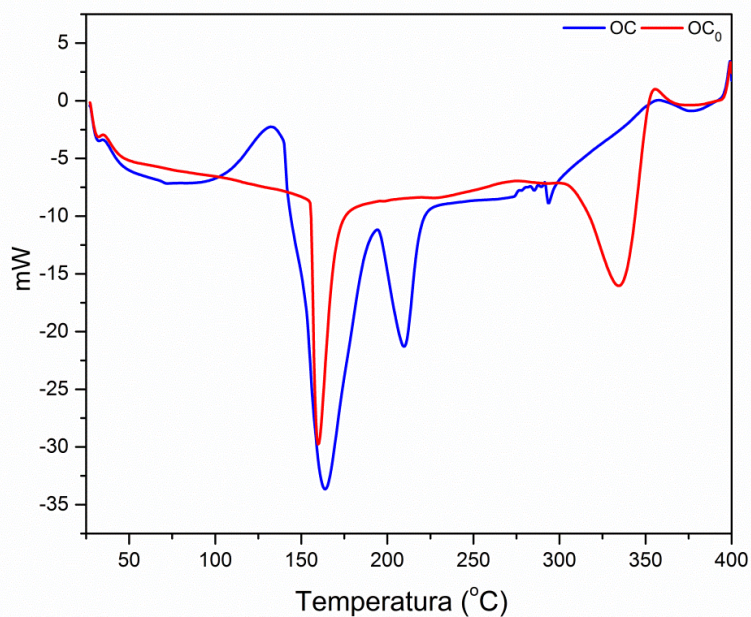


Figura 9(b). Diferencial de barrido DSC de OC y OC₀
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

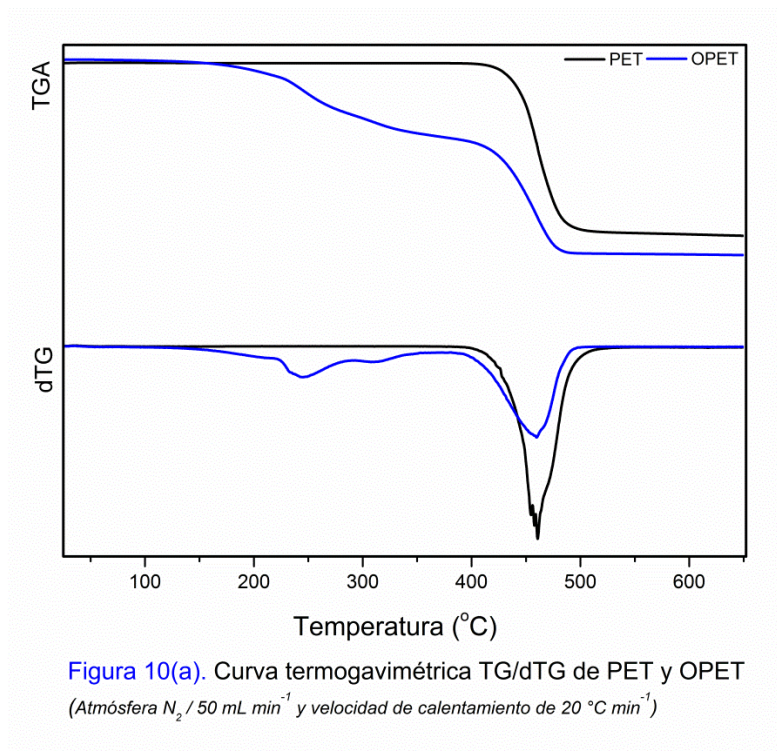
En la Tabla 2 también se presenta en análisis de pérdida de masa de las diferentes materias y productos, lo anterior se evaluó en los rangos de 1 y 5% de pérdida de masa ($\Delta m/^{\circ}C$). En el comparativo de PW, OC y OC₀ revela una

disminución en la tasa para el oligómero con anhídrido, si bien el OC₀ inicia su descomposición a una temperatura inferior a la de PW su comportamiento térmico después del 5% de pérdida de masa se asemeja al del papel reciclado. Este dictamen aunque se adelanta a la sección de conclusiones y recomendaciones se menciona ya que posiblemente las propiedades térmicas de las reacciones aumentarían con tratamientos térmicos por debajo de las temperaturas de descomposición,

Por otro lado, el polímero termoplástico presenta una transición de cristalización y otra de fusión, debido a su característica semicristalina. Los típicos valores para el PET virgen reportan una T_g alrededor de 80 °C y T_m de 265 °C, para nuestras muestras provenientes de botellas recicladas se observa la T_m alrededor de los 250 °C, la caracterización para las resinas poliéster instauradas siendo éstas termofijas no se realizaron bajo las condiciones de un termoplásticos; es decir, las pruebas de DSC se llevaron a un máximo de temperatura de 400 °C, lo anterior por concomitamiento previo de que nuestro producto final siendo este termofijo finaliza su descomposición a dicha temperatura.

Las curvas comparativas entre PET y OPET en TGA/dTG y DSC se presentan en la Figura 10(a) y 10(b). El producto glicolizado muestra casi un 50% de disminución en estabilidad térmica, comenzando este a descomponerse a 126 °C, mientras que la estabilidad de PET va más allá de los 350 °C.

Ambos productos expuestos en el análisis dTG presentan una temperatura de descomposición máxima a 460 °C, el comparativo también se muestra en la Tabla 2, donde la pérdida de masa PET y OPET corresponde a 40.75% y 75.20% respectivamente. El análisis por DSC revela un pico endotérmico de fusión a 250 °C para PET, el cual disminuye para OPET en una serie de picos en el rango de 160 °C a 300 °C, lo que podría atribuirse a temperaturas de fusión y temperaturas de descomposición de monómeros así como oligómeros de PET de bajo peso molecular, donde la disponibilidad de grupos hidroxilo es más abundantes, lo cual podría acelerar la descomposición, que en consecuencia promueve una menor estabilidad térmica.



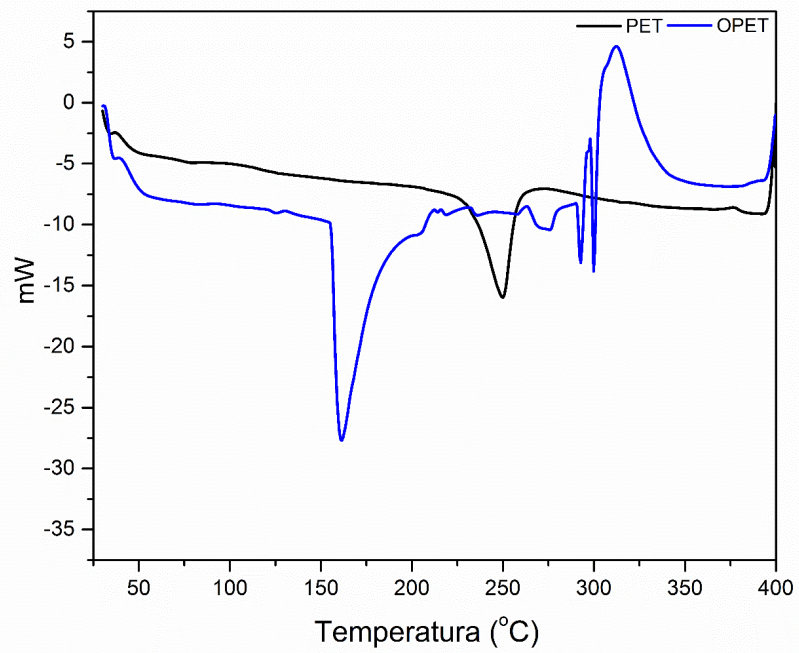


Figura 10(b). Diferencial de barrido DSC de PET y OPET
(Atmósfera N_2 / 50 mL min^{-1} y velocidad de calentamiento de 20 °C min^{-1})

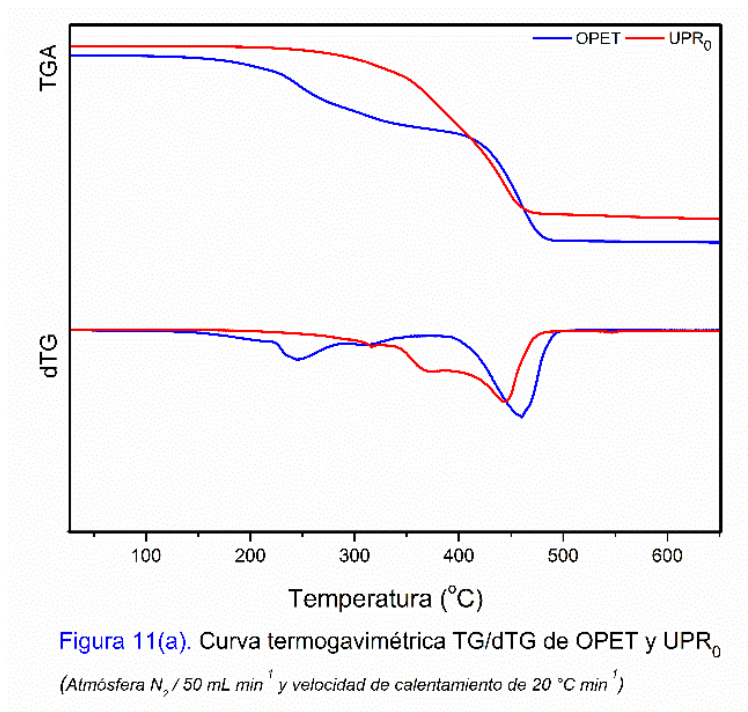
Tabla 2. Resultados de estabilidad térmica, pérdida de masa y ceniza residual.

Materiales y productos	T°C Estabilidad térmica	T°C, 1% p. masa	T°C, 5% p.masa	$\Delta m / ^\circ C$ 1-5%	% p.masa ac. 460°C	Ceniza ac. 650°C
PW	254	283	316	-0.01660	62.69%	33.55%
OC	126	145	171	-0.02229	64.18%	32.14%
OC ₀	180	217	300	-0.00723	51.20%	43.32%
PET	375	414	430	-0.03631	40.75%	14.82%
OPET	126	158	205	-0.01290	75.20%	5.24%
UPR ₀	208	242	295	-0.01211	77.85%	17.21%
UPR _c	284	308	341	-0.01432	67.26%	25.49%

Pérdida de masa (p.masa).

Cambio del primer 5% de p.masa en función de temperatura ($\Delta m/^\circ C$).

El OPET sintetizado con AM produce una resina poliéster insaturada, su análisis térmico se muestra en la Figura 11(a), el inicio de la descomposición de UPR₀ se desplaza a una temperatura más alta (208 °C), de la misma forma el DSC en la Figura 11(b) revela un solo pico endotérmico de fusión a 193 °C, dicho resultado ha sido presentado en otros estudios, los cuales sugieren que la reacción de compuestos con AM da como resultado un aumento en estabilidad térmica.^[96] La Tabla 2 ilustra que UPR₀ tiene un menor índice de pérdida de masa en comparación con OPET en el primer rango de temperatura de 1 a 5%. Sin embargo la ceniza residual es más alta al final de la prueba térmica, y dTG exhibe también una pérdida de masa de 66% para la temperatura de descomposición máxima a 443 °C, alcanzando un 77.85% al final de la prueba a 460 °C.



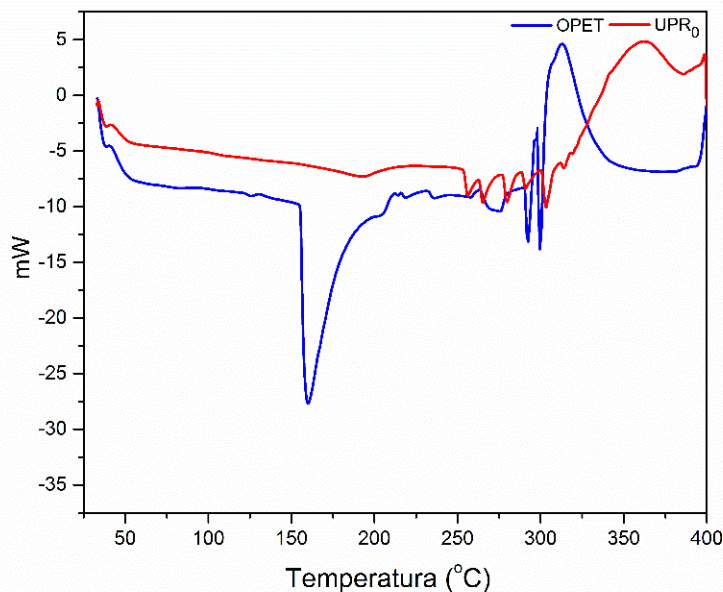


Figura 11(b). Diferencial de barrido DSC de OPET y UPR₀
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

Para la resina de poliéster insaturada UPR_C, el análisis termogravimétrico se presenta en las Figuras 12 a 14. La estabilidad térmica de UPR_C aumenta a niveles más altos que los de OC₀ y UPR₀ como se muestra en la Figura 12(a) y (b), respectivamente, su descomposición inicia a 284 °C y como se muestra en la Tabla 2 las otras reacciones iniciaron su descomposición a menores temperaturas y, aunque en un rango de descomposición del 1 y 5% de pérdida de masa, exhibe un índice similar a la de OPET y UPR₀, la ceniza residual es más alta (25.49%), atribuido posiblemente por la síntesis de cadenas del polímero natural.

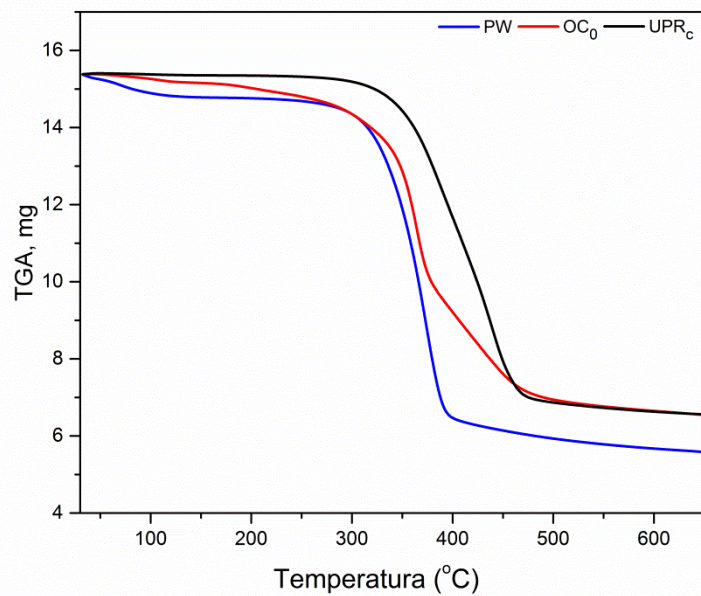


Figura 12(a). Curva termogavimétrica TG de PW, OC₀ y UPR_c
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

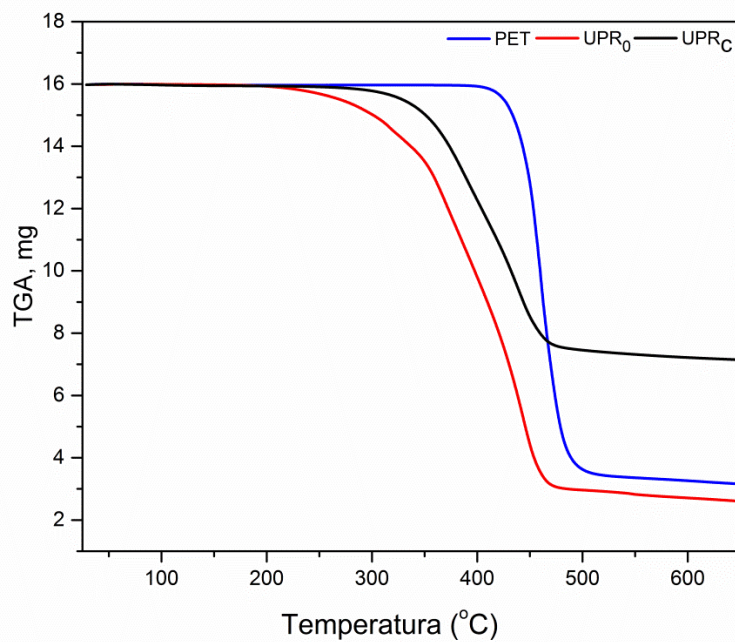
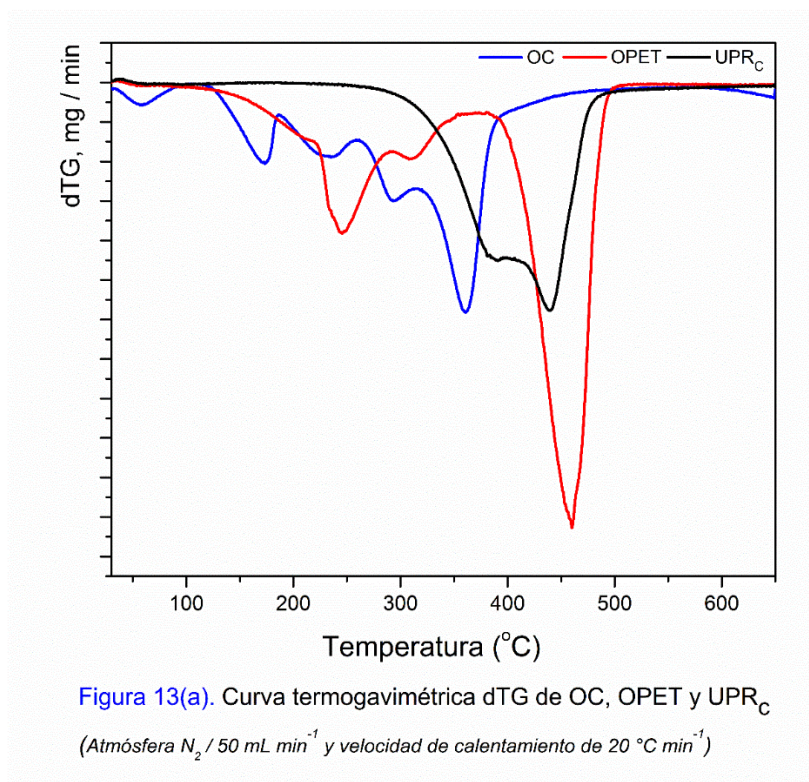


Figura 12(b). Curva termogavimétrica TG de PET, UPR₀ y UPR_c
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

En las curvas de TGA la resina en estudio presenta una mayor estabilidad térmica. En un análisis detallado del TGA y dTG en la Figura 13(a) y (b) se pueden observar dos picos endotérmicos prominentes para el UPR_c, en ambos comparativos se observa que el primer pico corresponde al relacionado con el polímero natural (OC, PW) y el segundo al polímero sintético (OPET, PET), donde la primera temperatura de descomposición a 390 °C corresponde a la despolimerización de la celulosa que conduce a la volatilización ^[97] del dióxido de carbono y monóxido, el segundo pico a 439 °C corresponde a la temperatura de descomposición máxima (ruptura de cadena) de PET y sus productos de degradación volátiles como monóxido de carbono, dióxido de carbono, etileno y acetileno, a esta máxima temperatura corresponde una pérdida de masa del 55%.



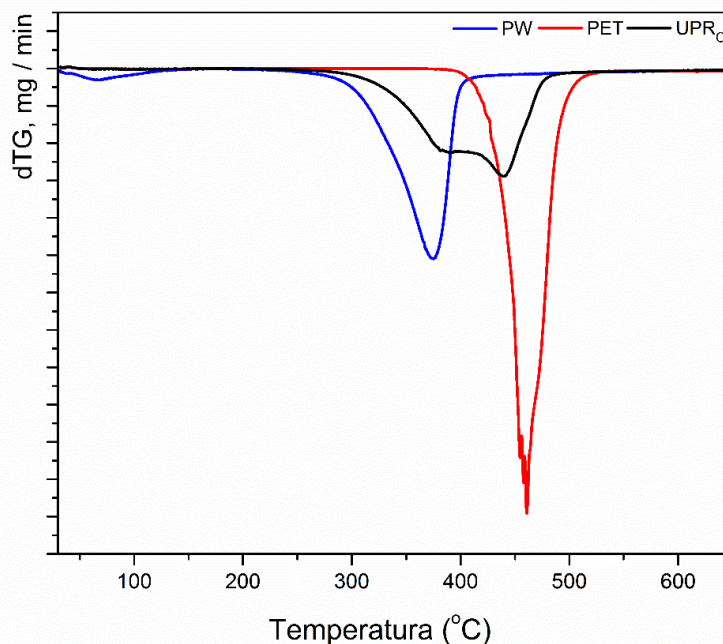


Figura 13(b). Curva termogavimétrica dTG de PW, PET y UPR_C
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

El FT-IR presentado previamente en la Figura 7, exhibe una serie de espectros de la UPR_C expuesta a diferentes temperaturas, los que se compararon previamente en la curva DSC mencionada a una T_m máxima alrededor de 233 °C y con los del análisis dTG, en esta temperatura el infrarrojo revela una mejor resolución del doble enlace, esto es tal vez debido a la eliminación de oligómeros de bajo peso molecular. También, a una temperatura de 390 °C y en la banda correspondiente a 2917 cm⁻¹ se presenta reducción en el grupo hidroxilo de los enlaces alquilo, a 1716 cm⁻¹ se observa una banda de intensidad más baja del éster carbonílico C=O y se observa la desaparición del doble enlace C=C a 1668 cm⁻¹ por descomposición, tal y como ya se mencionó a 439 °C hay una pérdida de masa del 55%, su residuo

evaluado por FT-IR muestra bandas correspondientes a las del estiramiento del anillo de benceno, la deformación de CH₂, el alargamiento del C-O-C de las vibraciones del anillo de celulosa y la vibración de flexión de CH₂. El producto UPR_C también se compara en la Tabla 2 con PET y sus derivados a una temperatura de referencia de 460 °C; se exhibe un aumento en la estabilidad y también se puede notar que la pérdida de masa se desplaza hacia el perfil y rango de PW.

En la Figura 14(a) y (b) se presentan los resultados del DSC para UPR_C, en estos se muestra una sola curva con una T_m en 233 °C, sugiriendo una compatibilidad entre los oligómeros naturales y sintéticos.^[98]

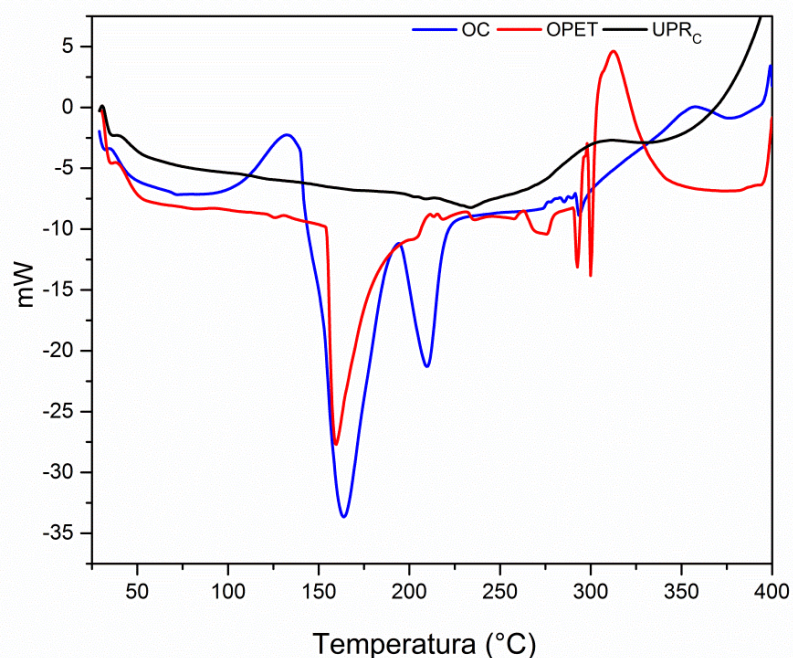


Figura 14(a). Diferencial de barrido DSC de OC, OPET y UPR_C
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

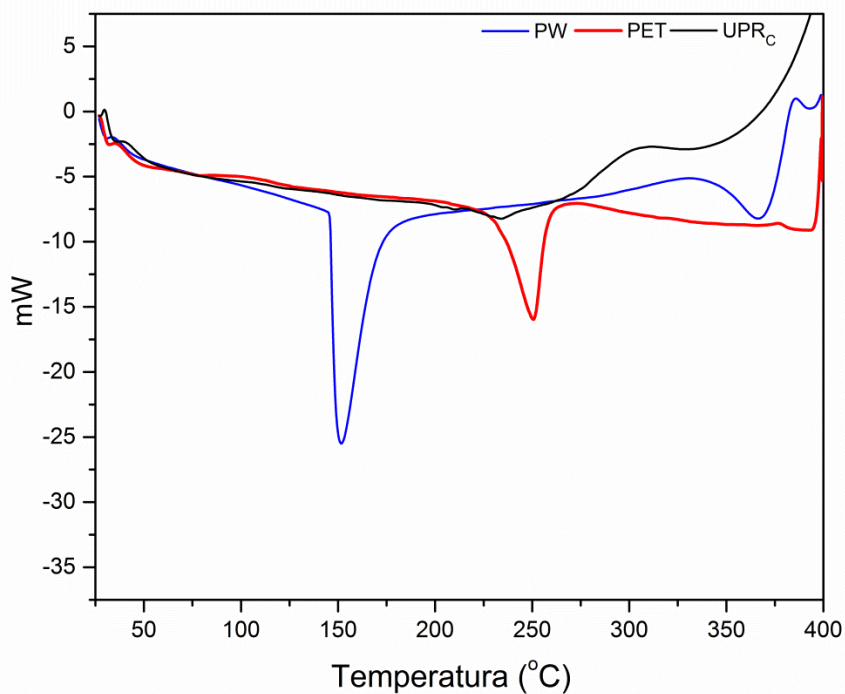


Figura 14(b). Diferencial de barrido DSC de PW, PET y UPR_C
(Atmósfera N₂ / 50 mL min⁻¹ y velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹)

4.5 Resonancia magnética nuclear

La caracterización por resonancia magnética nuclear se realizó adicionalmente para confirmar la síntesis entre el OC, OPET y AM, con 1D (¹H y ¹³C) y 2D (HSQC), δ (ppm), para el análisis comparativo se realizó RMN a OPET, UPR₀, OC₀ y finalmente a la reacción UPR_C.

Los espectros de RMN para OPET y UPR₀ (Figuras 15 y 16) muestran la señal de la siguiente manera (CDCl₃): los protones aromáticos del anillo de benceno se observaron alrededor de 8.12 ppm, los protones de metileno (COO-CH₂) a 4.50 y 3.74 ppm, el primero relacionado con el carbonilo del OPET y el segundo con el carbonilo del AM. La señal en 4.72 corresponde al

grupo hidroxilo terminal ($\text{CH}_2\text{-OH}$) y el sistema no saturado ($\text{C}=\text{C}$) del AM se atribuye a las señales en 6.91 y 6.31 ppm, este último en el espectro de ^1H del UPR_0 .

El espectro de carbón (^{13}C -RMN, Figura 16b) muestra las señales del anillo del benceno y en 164.95 ppm se identifican el carbón de éster (COO-) además de las insaturaciones en 133.68 y 129.93 ppm. El HSQC para UPR_0 se puede revisar en la Figura 16(c), se observa la correlación para el anillo de benceno (8.12/129.73), la insaturación del anhídrido (6.32/129.93, 6.91/133.67) y el metileno.

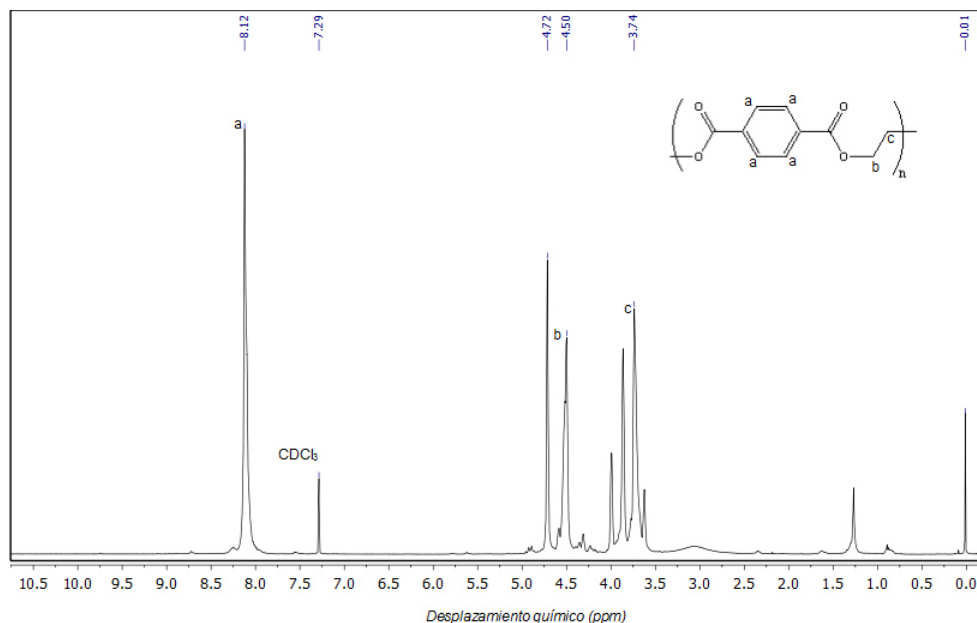


Figura 15. Espectro de RMN ^1H para OPET en CDCl_3 a 50 °C.

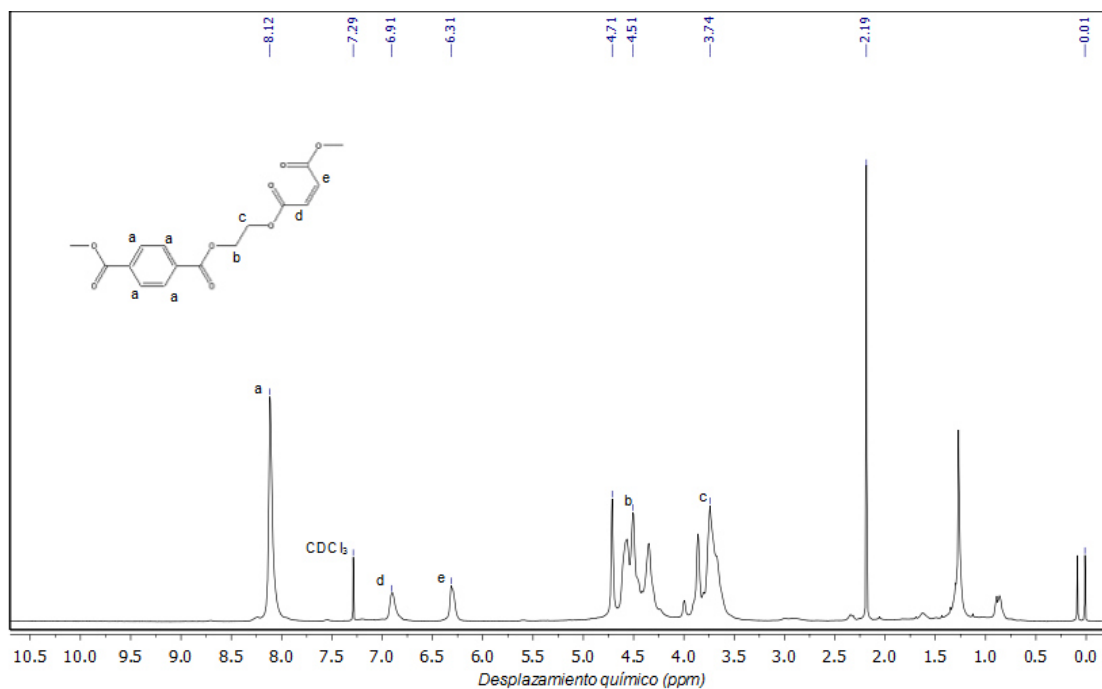


Figura 16(a). Espectro de RMN ¹H para UPR₀ en CDCl₃ a 50 °C.

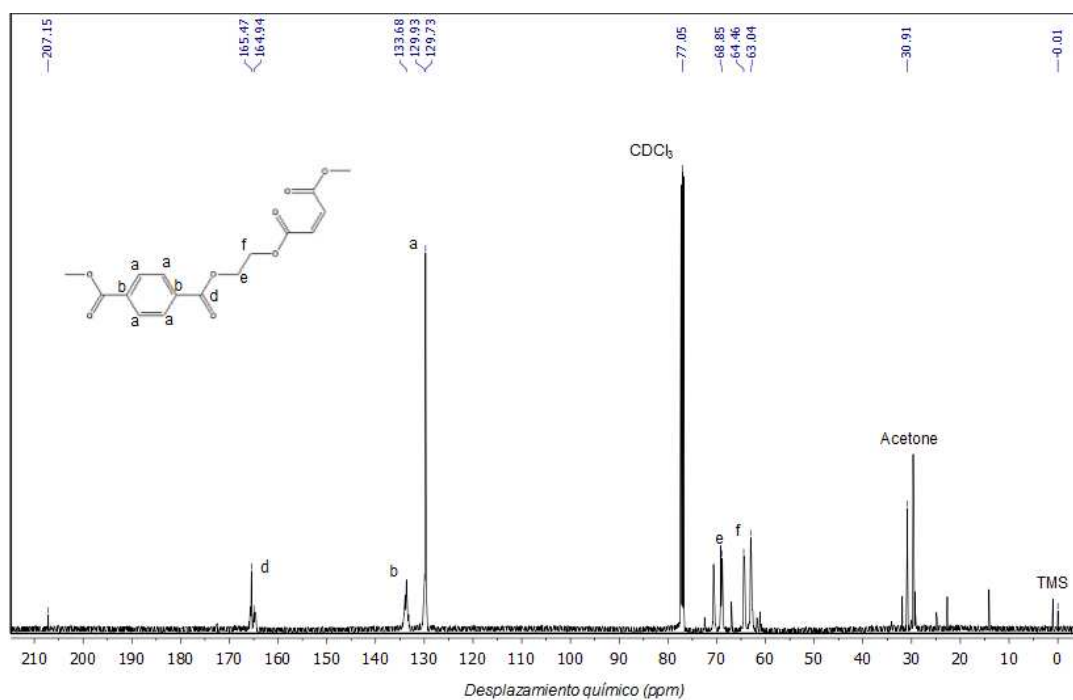


Figura 16(b). Espectro de RMN ¹³C para UPR₀ en CDCl₃ a 50 °C.

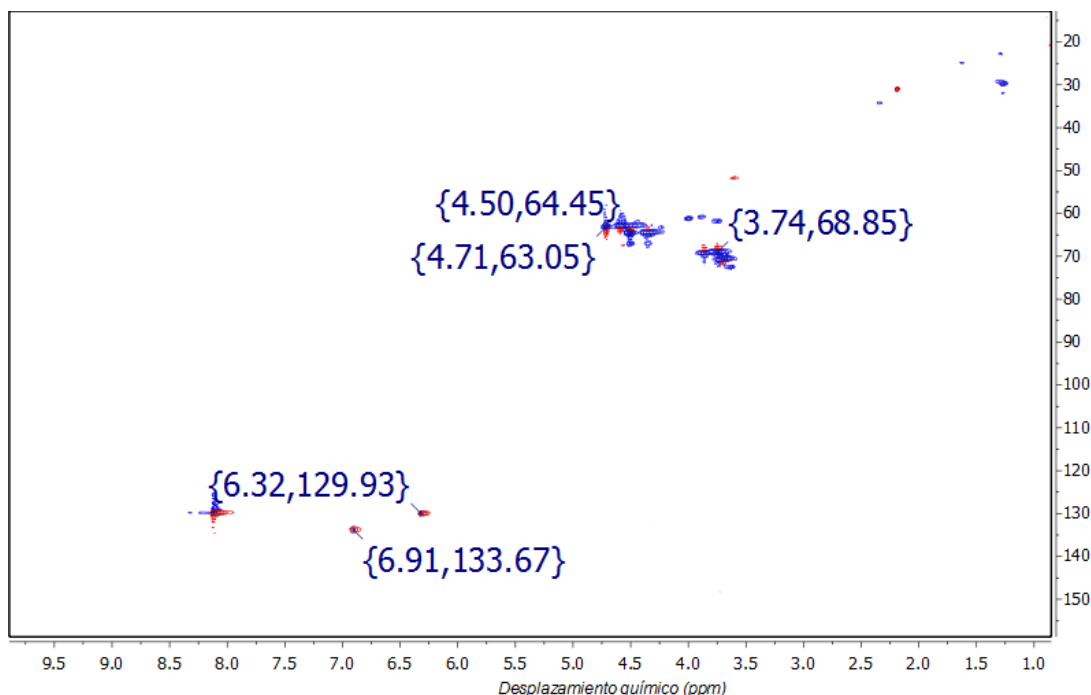


Figura 16(c). Espectro bidimensional HSQC para UPR₀ en CDCl₃ a 50 °C.

La celulosa no es soluble en cloroformo por lo que las muestras obtenidas de las reacciones OC₀ y UPR_C, fueron preparadas en un cosolvente (DMSO_{d6}/[BMIM]Cl) que permitió realizar las pruebas ¹H, ¹³C y HSQC en fase líquida. Tal y como sucedió en otras caracterizaciones (XRD, FT-IR), algunas de las señales entre el biopolímero y el termoplástico se asemejan, situación que se explicará a continuación. Los espectros de OC₀ se muestran en las Figuras 17 (a), (b) y (c), ¹H-RMN, ¹³C-RMN y HSQC respectivamente. En este análisis las señales características del líquido iónico son 7.78 (2, 1H, t), 3.88 (4, 2H, t), 1.77 (5, 2H, tt), 1.24 (6, 2H, tq), 0.89 (7, 3H, t), 9.45 (8, 1H, dd), 7.86 (9, 1H, dd), 4.20 (10, 3H) para datos de ¹H-RMN y 137.47 (C2), 124.04 (C4, d), 122.73 (C5, d), 49.22 (C6, d), 31.87 (C7), 19.23 (C8), 14.08 (C9), 36.20 (C10) para ¹³C-RMN, estas últimas señales se muestran en la Figura 17(b). La

resonancia del AM se encontró en 6.67/134.72, 6.59/134.72 ppm, estos para el doble enlace (C=C).^[99] Las señales del anómero (AGU; unidad anhidroglucosa)^[31,78] se asignaron a 4.89 (H1), 2.99 (H3), 3.05 (H2), 3.15 (H4), 3.28 (H5) y 3.63 ppm (H6) y para el carbón 97.69 (C1), 79.8 (C4), 76.1 (C5), 75.5 (C3), 74.2 (C2), 60.2 ppm (C6).

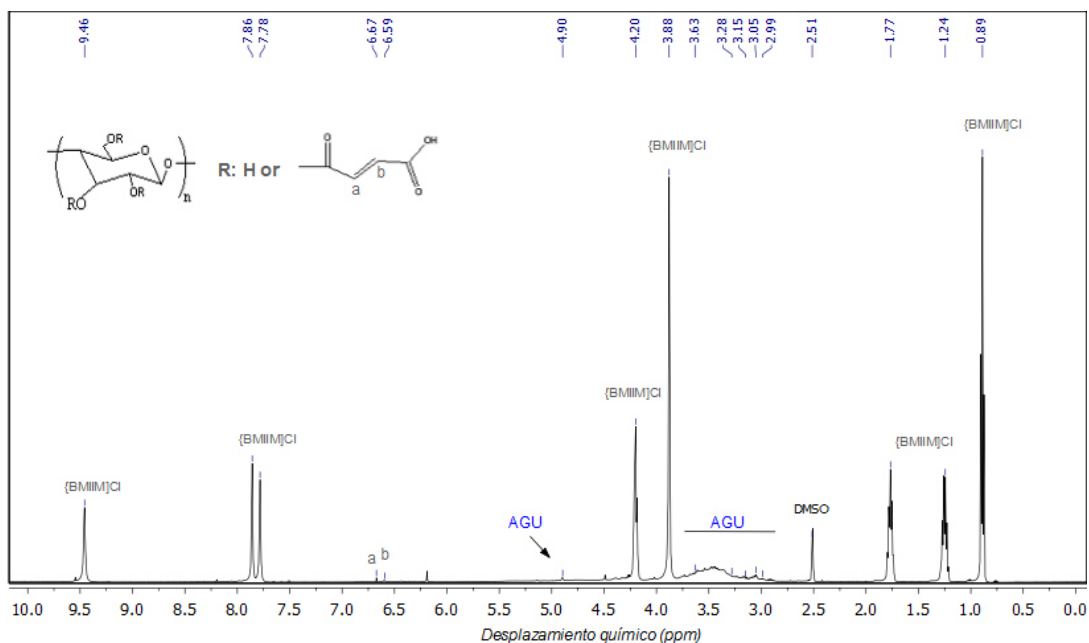


Figura 17(a). Espectro de RMN ^1H para OC_0 en [BMIM]Cl / DMSO-d_6 a 80 °C

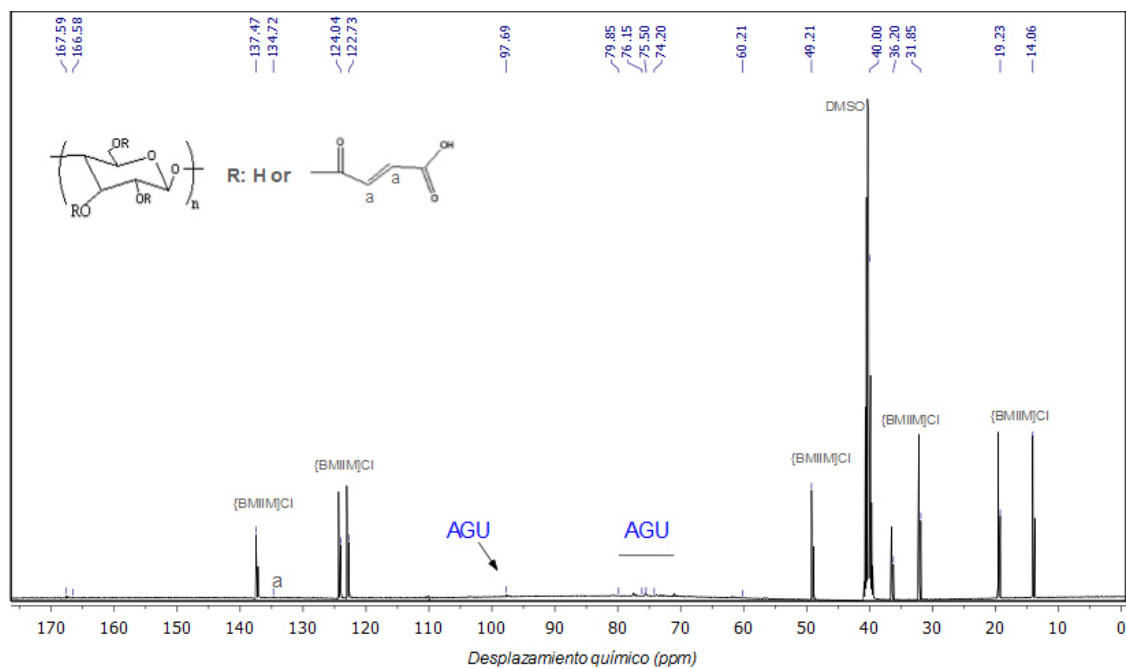


Figura 17(b). Espectro RMN ^{13}C para OC_0 NMR en $[\text{BMIM}]\text{Cl} / \text{DMSO-d}_6$.

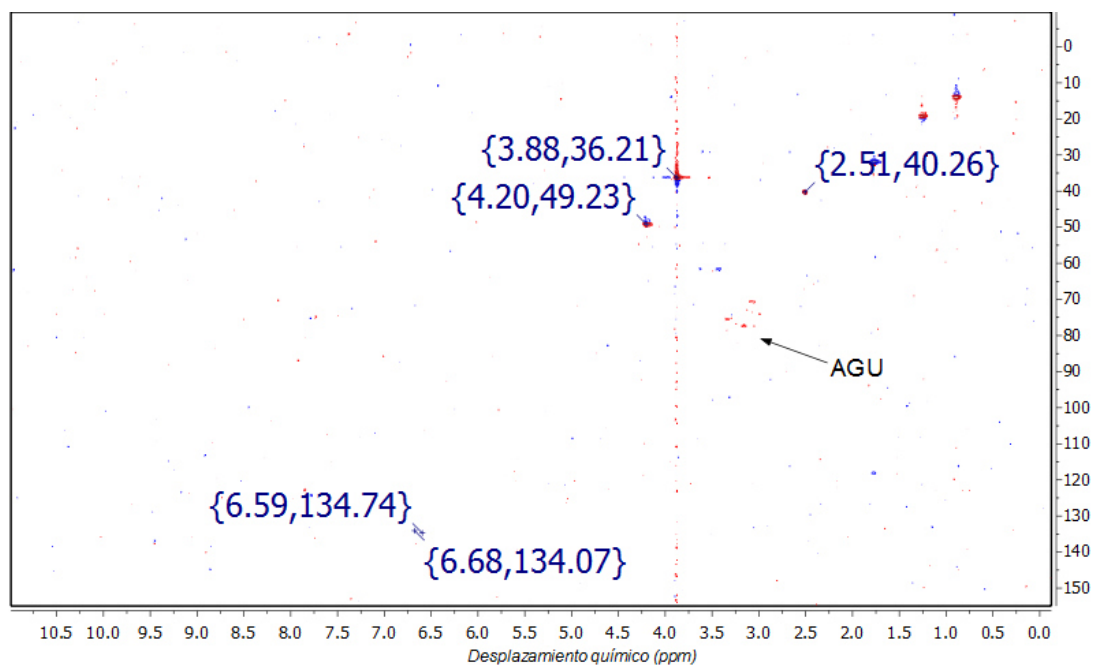
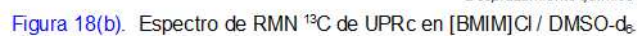
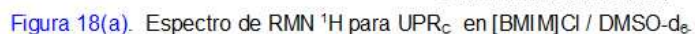


Figura 17(c). Espectro bidimensional HSQC de OC_0 en $[\text{BMIM}]\text{Cl} / \text{DMSO-d}_6$ a 80°C .

Para obtener los espectros de UPRc las muestras se procesaron en cosolvente de $\text{DMSO}_{d6}/[\text{BMIM}]\text{Cl}^-$, los resultados se presentan en las Figuras 18(a), (b) y (c) en donde las señales ^1H -RMN, ^{13}C -RMN; y HSQC son las siguientes; 8.07/129.98 y 8.05/129.90 representan el anillo de benceno (CH), las señales de metileno de éster aparecen en 4.10/63.97 y las señales asignadas del sistema de instauración son las que se observan en 6.70/133.62 y 6.63/133.62.

El metileno del OPET y el glicol son señales alrededor de 4.10 para protón (^1H) y 63.90 para carbón (^{13}C), que corresponden también al rango de señal de la unidad de anhidroglucosa, estas se signaron en el rango de 3-5 ppm para el protón y de 60-70 ppm para el carbón, mismas que se confirman por HSQC. Es importante mencionar que el cosolvente utilizado entre líquido iónico y DMSO (disolvente aprótico polar), contribuyó a la disolución de las muestras de reacción con celulosa. Este hecho se resalta ya que aunque no forma parte del estudio, el éxito obtenido por este método es de alto valor tal y como lo mencionan los autores citados en este segmento.



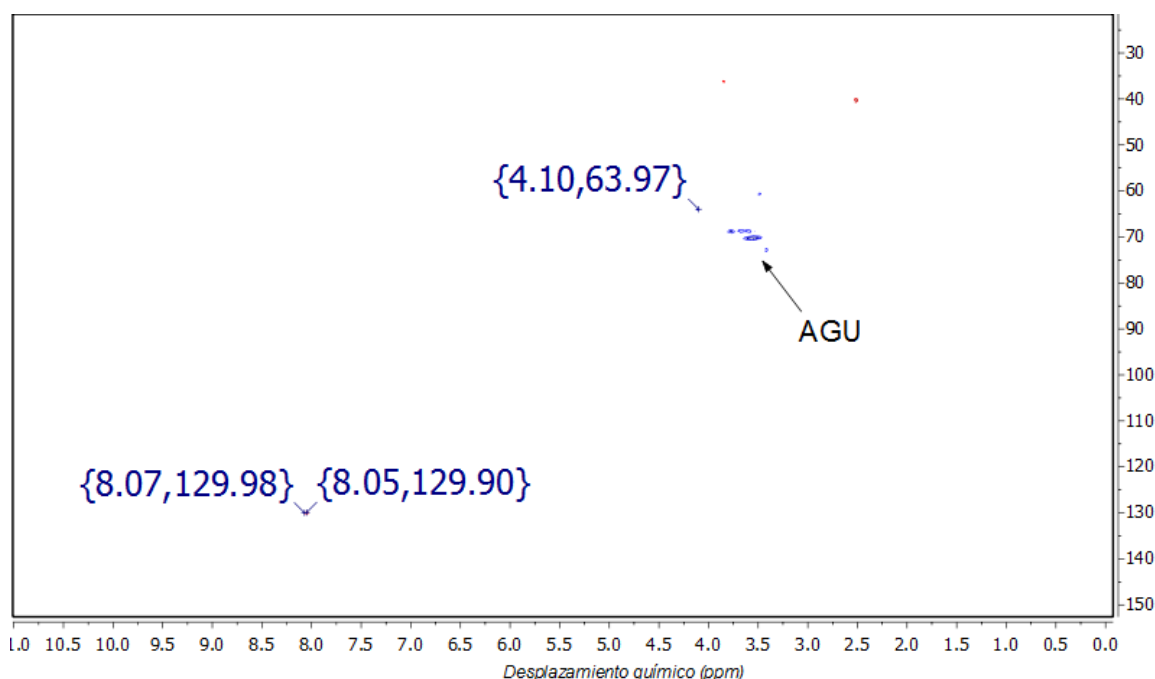


Figura 18(c). Espectro bidimensional HSQC para UPR_C en [BMIM]Cl / DMSO-d₆.

4.6 Propiedades mecánicas

Los resultados expuestos en la Tabla 3 exhiben los resultados del ensayo de pruebas mecánicas, en donde el UPR_C presentó aumentos en la resistencia de tracción y módulo de elasticidad, lo anterior constituye una evidencia adicional de la celulosa microcristalina actuando como un eficiente refuerzo en la matriz del polímero sintético. La Figura 19 muestra también el gráfico de tensión-deformación para UPR_C y resina comercial (RC).

Tabla 3.

Propiedades mecánicas promedio de resina poliéster UPR_C y resina comercial PP70.

Muestra	Resistencia máxima a la tensión	Elongación	Módulo Elástico
	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)	E (GPa)
UPR _C	45.52 ± 5.3	2.29 ± 0.6	19.87 ± 3.9
RC	25.25 ± 6.3	2.83 ± 0.4	8.89 ± 1.6

La nueva resina presenta un módulo elástico de 19.87 GPa y una resistencia máxima a la tracción de 45 MPa. No existen diferencias significativas en la elongación máxima a la rotura entre ambas resinas.

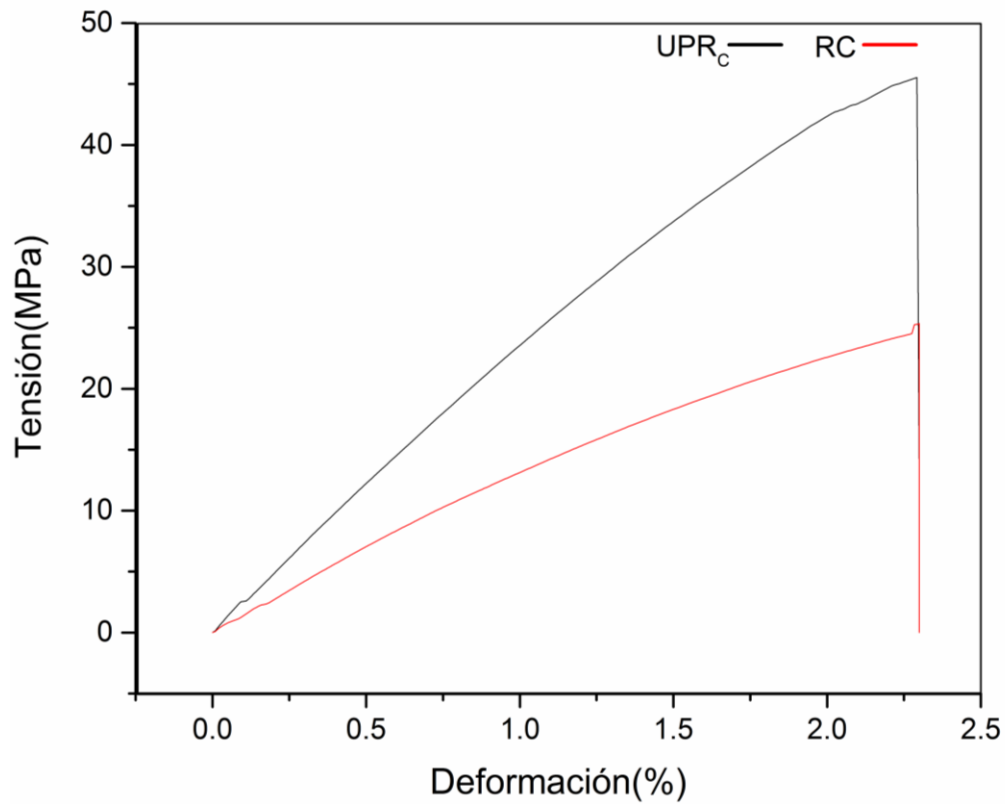


Figura 19. Diagrama de tensión-deformación de UPR_c y RC

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

El objetivo de este proyecto fue el de investigar la posibilidad de crear una nueva resina polimérica a partir del re-uso tanto de papel desechado de oficina como de PET post-consumo; en tal oportunidad hemos planteado el beneficio al ambiente al lograrse el reciclado de estos materiales así como el de proveer a la industria de los polímeros con una nueva resina termofija de mayor propiedad mecánica.

Lo anterior quedó sustentado a través del presente estudio, en donde inicialmente se evidenció que a través de glicólisis se logró disminuir el peso molecular de la celulosa y PET; la despolimerización se obtuvo utilizando exceso de glicol y un catalizador específico que acelera el tiempo de reacción. El análisis muestra que la despolimerización de la celulosa ocurre en la región amorfa, por tanto y en una relación directa la región cristalina al ser más compacta y resistente que la región amorfa al proceso de despolimerización propicia un aumento en el índice de cristalinidad, además el producto y sus resultados sugieren que se obtuvieron oligómeros con cadenas más pequeñas y con un aumento en la disponibilidad de grupos hidroxilo, esto permite que posteriormente se pueda realizar una esterificación. Los oligómeros de celulosa y PET se sintetizaron mediante esterificación con anhídrido maleico, en donde el método de disminuir los pesos moleculares de los reactivos

demostró ser apropiado para su posterior reacción de esterificación con el anhídrido.

La cristalinidad de UPR_C aumentó con respecto a las referencias y se reportó una mayor estabilidad térmica que la muestras de referencia OC₀ y UPR₀. Con la finalidad de confirmar la síntesis de esterificación, la resina poliéster insaturada, materia prima y referencias se evaluaron mediante XRD, FT-IR, TGA, dTG, DSC, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, HSQC. La nueva resina UPR_C exhibe mayores propiedades mecánicas que la resina poliéster PP70, demostrando que la celulosa microcristalina actúa como un eficiente refuerzo en la matriz del polímero sintético.

CAPÍTULO 6

RECOMENDACIONES

Los próximos pasos de investigación serán medir las propiedades mecánicas de la resina en conjunto con fibras sintéticas y naturales para así determinar el nicho específico de aplicación de la nueva resina en la industria automotriz y de polímeros en general. En el capítulo 2.1 bajo el título de polímeros naturales aprendimos que existen diversas fuentes de polisacáridos desde algas marinas, celulosa, pectina hasta los producidos por microorganismos, dicha diversidad presenta la oportunidad de nuevos proyectos en donde se evalúen las diferentes estructuras moleculares de origen natural emulando así al presente proyecto de combinárseles con polímeros sintéticos entre ellos el PET pero si ser limitativo, ya que como aprendimos también en el capítulo 2.2 existe a la vez una amplia variedad de materiales sintéticos. El lector puede entonces deducir que tenemos investigación pendiente de realizar que nos conduzca a nuevos y mejores procesos en la síntesis de materiales poliméricos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Fahlman B.D. Polymeric Materials. In: Materials Chemistry. Springer, Dordrecht. **(2011)**. DOI [10.1007/978-94-007-0693-4_5](https://doi.org/10.1007/978-94-007-0693-4_5)
- [2] Huiqin W., T2011 engineering plastics sector to see increase of 10.93%. China economic net. **(2012)**.
http://en.ce.cn/Insight/201202/01/t20120201_23034917.shtml
- [3] BCC Research Staff, Biodegradable Polymers: Global Markets and Technologies Through 2022. BCC Research Report Overview. **(2018)**.
<https://www.bccresearch.com/market-research/plastics/biodegradable-polymers-global-markets-and-technologies-through-2022-pls025g.html>
- [4] Langer E, Waskiewicz S, Lenartowicz M, and Bortel K. Application of waste poly(ethylene terephthalate) in the synthesis of new oligomeric plasticizers. Polymer Degradation and Stability **(2015)**; vol. 119, pp. 105–112. DOI [10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.031](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.031)
- [5] Hansen S.M. and Sargeant P.B. Fibers, Polyester Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology **(2000)**. DOI [10.1002/0471238961.1615122508011419.a01](https://doi.org/10.1002/0471238961.1615122508011419.a01)
- [6] Dehghani A., Madadi, S., Al-maadeed M., Hassan A. and Uzir, M. Mechanical and thermal properties of date palm leaf fiber reinforced recycled poly (ethylene terephthalate) composites. Materials and Design **(2013)**; vol. 52, pp: 841–848, DOI [10.1016/j.matdes.2013.06.022](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.022)
- [7] Smithers P., Demand for PET Packaging Material to reach \$60 billion by 2019 **(2014)**. <https://www.smitherspira.com/news/2014/april/demand-for-pet-packaging-material-in-2019>
- [8] Nishida, H. Development of materials and technologies for control of polymer recycling. Polymer Journal **(2011)** vol. 43, pp: 435-447. DOI [10.1038/pj.2011.16](https://doi.org/10.1038/pj.2011.16)
- [9] Villafuerte E., Sánchez M.G., Jiménez V.M., Pérez N.A. and Vázquez S. Degradation of Poly (ethylene terephthalate) Waste with Dimethyl Tin Distanoxane as a Catalyst. J. APPL. POLYM. SCI. **(2013)** DOI: [10.1002/APP.39361](https://doi.org/10.1002/APP.39361)
- [10] Johnson K.G. And Yang L.S. Preparation, Properties and Applications of Unsaturated Polyesters. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters **(2003)**; Ch.VII, pp: 698-713. DOI [10.1002/0470090685.ch21](https://doi.org/10.1002/0470090685.ch21)

- [11] Davis J. Unsaturated Polyester Resin (UPR) Market size \$12.8bn by 2022: Global Market Insights Inc. Global Market Insights Inc. **(2016)**. <https://globenewswire.com/news>
- [12] Borjesson M. and Westman G. Crystalline Nanocellulose-Preparation, Modification and Properties. Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends **(2015)**; ch 7, pp:159-191. DOI [10.5772/61899](https://doi.org/10.5772/61899)
- [13] Varshney, V. K., & Naithani, S. Chemical Functionalization of Cellulose Derived from Nonconventional Sources. **(2011)**; Ch2, pp: 43-60. DOI [10.1007/978-3-642-17370-7_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_2)
- [14] French A, Bertoniere N, Malcolm R, Chanzy H, Gray D, Hattori K and Glasser W. Cellulose. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.**(2003)**;vol.5,pp.360-394. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.0305121206180514.a01.pub2/pdf>
- [15] Granström M. Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications. Faculty of Science of the University of Helsinki. Academic dissertation **(2009)**.
- [16] Mishra D and Kumar V. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. International Journal of Adhesion & Adhesives **(2010)**; vol. 30, pp. 47–54. DOI [10.1016/j.ijadhadh.2009.08.003](https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2009.08.003)
- [17] Yabushita M. Hydrolysis of Cellulose to Glucose Using Carbon Catalysts. A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals **(2016)**; Ch2, pp: 43-75. DOI [10.1007/978-981-10-0332-5_2](https://doi.org/10.1007/978-981-10-0332-5_2)
- [18] Dussan K.J., Silva D.D.V., Moraes E.J.C., Arruda P.V., Felipe M.G.A. Dilute-acid Hydrolysis of Cellulose to Glucose from Sugarcane Bagasse. Chemical Engineering Transactions **(2014)**; vol. 38, pp. 433-438 DOI: [10.3303/CET1438073](https://doi.org/10.3303/CET1438073)
- [19] Shen D., Xiao R., Gu S. and Zhang, H. The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass. Cellulose-Biomass Conversion **(2013)**; Ch9, pp: 193-226. DOI [10.5772/51883](https://doi.org/10.5772/51883)
- [20] Johansson, E.E. Free Radical Mediated Cellulose Degradation. Royal Institute of Technology, Department of Chemistry, Nuclear Chemistry, Stockholm. Doctoral Thesis **(2003)**. ISBN: [91-7283-447-1](https://www.isbn-international.org/en/91-7283-447-1)
- [21] Robeson L.M. Perspectives in Polymer Blend Technology. Polymer Blends

- Handbook, **(2002)**; Ch. 17, pp. 1167-1194. [DOI 10.1007/0-306-48244-4_17](https://doi.org/10.1007/0-306-48244-4_17)
- [22] B Mitra, Environment Friendly Composite Materials: Biocomposites and Green Composites, Defense Science Journal **(2014)**; vol. 64(3), pp: 244-261. [DOI 10.14429/dsj.64.7323](https://doi.org/10.14429/dsj.64.7323)
- [23] Islam M., Alam M. and Zoccola. Review on modification of nanocellulose for application in composites. IJRSET **(2013)**; Vol. 2(10). Pp: 5444-5451. [ISSN: 2319-8753](https://doi.org/10.14429/dsj.64.7323)
- [24] Gallego K., López B. and Gartner C. Study of blends from recycled polymer for properties improvement. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia **(2006)**; 37, pp: 59-70. [ISSN 0120-6230](https://doi.org/10.14429/dsj.64.7323)
- [25] Shah H., Srinivasulu B. and Shit S. C. Influence of Banana Fibre Chemical Modification on the Mechanical and Morphological Properties of Woven Banana Fabric / Unsaturated Polyester Resin Composites. Polymers from Renewable Resources **(2013)**; vol. 4, No. 2, pp: 61-84. [ISSN 2041-2479](https://doi.org/10.14429/dsj.64.7323)
- [26] Lu Z. Chemical coupling in wood-polymer composites. LSU Doctoral Dissertations. **(2003)**; http://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_dissertations/3722
- [27] Nanayakkara S., Patti A. and Saito K. Chemical depolymerization of lignin involving the redistribution mechanism with phenols and repolymerization of depolymerized products. Green Chem. **(2014)**; vol. 16, pp:1897-1903. [DOI 10.1039/c3gc41708e](https://doi.org/10.1039/c3gc41708e)
- [28] Chen L., Zhu J. Y., Baez J., Kitiinb P. and Elderc T. Highly thermal stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. Green Chem. **(2016)**; vol. 18, pp: 3835-3843. [DOI 10.1039/c6gc00687f](https://doi.org/10.1039/c6gc00687f)
- [29] Mohebbi B., Moghadam P., Ghotbifar A. and Kazemi S. Influence of Maleic-Anhydride-Polypropylene (MAPP) on Wettability of Polypropylene / Wood Flour / Glass Fiber Hybrid Composites. J. Agr. Sci. Tech. **(2011)**; vol.13, pp: 877-884. [ISSN: 2090-4274](https://doi.org/10.14429/dsj.64.7323)
- [30] Brown S. Reactive Compatibilization of Polymer Blends. Polymer Blends Handbook, **(2002)**; Ch. 5, pp. 339-414. [DOI 10.1007/0-306-48244-4_17](https://doi.org/10.1007/0-306-48244-4_17)
- [31] Toyama K., Soyama M., Tanaka S. and Iji M. Development of cardanol-bonded cellulose thermoplastics: high productivity achieved in two-step heterogeneous process. Cellulose **(2015)**;vol.22, pp1625–1639. [DOI 10.1007/s10570-015-0601-7](https://doi.org/10.1007/s10570-015-0601-7)

- [32] Rowland S.P. Hydroxyl reactivity and availability in cellulose. USDA Agricultural Research Service Southern Regional Laboratory New Orleans, Louisiana **(1978)**; ISBN 0-12-599750-7
- [33] Tallon M and Liu X. Industrially Significant Copolymers Containing Maleic Anhydride. Handbook of Maleic Anhydride Based Materials **(2016)**; PIII(5), pp: 251-310. DOI 10.1007/978-3-319-29454-4
- [34] Reddy A., Reddy G., Jayaramudu J., Sudhakar K., Manjula B., Ray S. and Sadiku E. Polyethylene Terephthalate-Based Blends: Natural Rubber and Synthetic Rubber. Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites **(2015)**; Ch5, pp:75-98. DOI 10.1016/B978-0-323-31306-3.00005-1
- [35] BUSTOS K. Influencia de temperatura y concentración de glicol en la degradación de PET utilizando N,N'-bis(2-aminobencil)-1,2- diaminoetanzinc(II) como catalizador. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. Tesis **(2010)**.
<https://mx.linkedin.com/in/karen-adriana-bustos-torres-4181a659>
- [36] López R., Duque I., Rivas B., Flores L. and Gutiérrez J. Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate. Chemical Engineering Journal. **(2011)**, vol. 168, pp: 312–320. DOI 10.1016/j.cej.2011.01.031
- [37] Sánchez M., Rosales A. and Maldonado H. Estudio de catalizadores en la degradación de PET reciclado. CIENCIA UANL, **(2011)**. ISSN 1405-9177, ISSN-e 2007-1175, Vol. 14, Nº. 1, pp: 39-45.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3401979>
- [38] Sánchez M., Villafuerte E., Jiménez V., Pérez N. and Rodríguez S. Degradation of Poly(ethylene terephthalate) Waste with Dimethyl Tin Distanoxane as a Catalyst. J. APPL. POLYM. SCI. **(2013)**, DOI: 10.1002/APP.39361
- [39] Zamudio K. and Cuervo L. Obtención del bis-hidroxi etilen tereftalato (BHET)por el método de glicolisis a partir del PET pos-consumo grado botella. Instituto Politécnico Nacional. Tesis. **(2013)**.
<https://tesis.ipn.mx/handle/123456789/17084>
- [40] Ovalle A., Elizondo P., Pérez N., Hernández E. and Sánchez M. Degradation of Poly(ethyleneterephthalate) waste to obtain oligomers using a Zinc complex as catalyst. J. Chil. Chem. Soc., 62, Nº 4 **(2017)**.
<https://jcchems.com/index.php/JCCEMS/article/view/468/200>
- [41] Yamada T. and Ono H. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. J Wood Sci **(2001)**, vol. 47, pp: 458-464. DOI: 10.1007/BF00767898

- [42] Braun B. and Dorgan J. Single-Step Method for the Isolation and Surface Functionalization of Cellulosic Nanowhiskers. *Biomacromolecules* **(2009)**, vol. 10, pp: 334–341. [DOI 10.1021/bm8011117](https://doi.org/10.1021/bm8011117)
- [43] Jasiukaitytė E., Kunaver M. and Strlic M. Cellulose liquefaction in acidified ethylene glycol. *Cellulose* **(2009)**, vol. 16, pp: 393. [DOI 10.1007/s10570-009-9288-y](https://doi.org/10.1007/s10570-009-9288-y)
- [44] Lee W., Kuo E., Chao C. and Kao Y. Properties of polyurethane (PUR) films prepared from liquefied wood (LW) and ethylene glycol (EG). *Holzforschung* (2015); vol. 69(5), pp:547–554. [DOI 10.1515/hf-2014-0142](https://doi.org/10.1515/hf-2014-0142)
- [45] Kiziltas A., Gardner J., Han Y. and Yang H. Thermal properties of microcrystalline cellulose-filled PET–PTT blend polymer composites. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2011); vol. 103, pp: 163–170. [DOI 10.1007/s10973-010-0894-6](https://doi.org/10.1007/s10973-010-0894-6)
- [46] Requejo S. Degradación química de madera y PET reciclado y su aplicación en la síntesis de resinas poliéster. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas. Tesis. (2011). <http://eprints.uanl.mx/2722/1/1080049401.pdf>
- [47] Passos R., Oliveira D., Ruvoletto A. and Frollini E. Processing and Thermal Properties of Composites Based on Recycled PET, Sisal Fibers, and Renewable Plasticizers. *J. APPL. POLYM. SCI.* **(2014)**. [DOI: 10.1002/APP.40386](https://doi.org/10.1002/APP.40386)
- [48] Dupont. Thermoplastic polyester resin. (2014). http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/plastics-polymers-and-resins/thermoplastics/documents/Crastin/Rynite_Molding_Guide_RYE_A11161_00_B0615.pdf
- [49] Bigan M, Bigot J, Mutel B and Coqueret X. Grafting of copolymer styrene maleic anhydride on poly(ethylene terephthalate) film by chemical reaction and by plasma method Optimization of the grafting reaction using experimental design. *Applied Surface Science* **(2008)**; vol. 254, pp. 2300–2308. [DOI 10.1016/j.apsusc.2007.09.038](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.038)
- [50] Donegan M, Milosavljevic V and Dowling D. Activation of PET Using an RF Atmospheric Plasma System. *Plasma Chem Plasma Process* **(2013)**; vol33, pp. 941–957. [DOI 10.1007/s11090-013-9474-4](https://doi.org/10.1007/s11090-013-9474-4)

- [51] Schüth F., Rinaldi R., Meine N., Källdström M., Hilgert J. and Kaufman M.D. Mechanocatalytic depolymerization of cellulose and raw biomass and downstream processing of the products. *Catalysis Today* **(2014)**; vol. 234, pp. 24–30. [DOI 10.1016/j.cattod.2014.02.019](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.019)
- [52] Samuel R., Fostona M., Jianga N., Allisona L. and Ragauskasa A. Structural changes in switchgrass lignin and hemicelluloses during pretreatments by NMR analysis. *Polymer Degradation and Stability* **(2011)**; vol. 96, pp. 2002-2009. [DOI 10.1016/j.polyimdegradstab.2011.08.015](https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.08.015)
- [53] Mosier n., Sarikaya A., Ladisch C. and Ladisch M. Characterization of Dicarboxylic Acids for Cellulose Hydrolysis. *Biotechnol. Prog.* **(2001)**; vol. 17, pp. 474-480. [DOI 10.1021/bp010028u](https://doi.org/10.1021/bp010028u)
- [54] Xu J., Jiang J., Dai W. and Xu Y. Liquefaction of sawdust in hot compressed ethanol for the production of bio-oils. *Process Safety and Environmental Protection* **(2012)**; vol. 90, pp. 333–338. [DOI 10.1016/j.psep.2012.01.001](https://doi.org/10.1016/j.psep.2012.01.001)
- [55] Carvalho R. Cork Liquefaction: Improvement of the Process and its Application on Adhesives Formulation. Thesis **(2015)**.
- [56] Wang H. and Chen H. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* **(2007)**; vol. 38, pp 95-102. [DOI 10.1016/j.jcice.2006.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jcice.2006.10.004)
- [57] Qiu X. and Hu S. “Smart” Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications. *Materials* **(2013)**; vol 6,pp. 738-781; [DOI 10.3390/ma6030738](https://doi.org/10.3390/ma6030738)
- [58] Pönni R., Vuorinen T. and Kontturi E. Proposed nano-scale coalescence of cellulose in chemical pulp fibers during technical treatments. Microfibrillar aggregation: Review, *BioResources* **(2012)**; vol. 7(4), pp. 6077- 6108. [DOI 10.15376/biores.7.4.6077-6108](https://doi.org/10.15376/biores.7.4.6077-6108)
- [59] Medronho B., Romano A., Graca M., Stigsson I., and Lindman B. Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions. *Cellulose* **(2012)**; vol. 19, pp. 581–587. [DOI 10.1007/s10570-011-9644-6](https://doi.org/10.1007/s10570-011-9644-6)
- [60] Grubisic Z., Rempp P. and Benoit H. A universal calibration for gel permeation chromatography. *Centre de Recherches sur les Macromolécules. POLYMER LETTERS.* (1967); vol. 5, pp: 753-759. [DOI 10.1002/pol.1967.110050903](https://doi.org/10.1002/pol.1967.110050903)

- [61] Cazes J. Gel Permeation Chromatography. Chemical Instrumentation. ChemEd. **(1966)**: vol 43, No. 7. DOI [10.1021/ed043pA567](https://doi.org/10.1021/ed043pA567)
- [62] Gutiérrez M., Burdó A. and Cegarra J. La cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC. BOLETÍN INTEXTER (U.P.C.), **(2009)**; Nº. 135. <https://upcommons.upc.edu/handle/2099/13132>
- [63] Hernández C. Caracterización molecular de copolímeros de estireno por la técnica de cromatografía de permeación en gel. CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA. CIQA. Estudio. **(2008)**. <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/358>
- [64] Oberlerchner J. Rosenau T. and Potthast A. Overview of Methods for the Direct Molar Mass Determination of Cellulose. Molecules. **(2015)**, vol. 20, pp: 10313-10341. DOI [10.3390/molecules200610313](https://doi.org/10.3390/molecules200610313)
- [65] Zavrel M. Bross D., Funke M., Büchs J. and Spiess A. High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose. Bioresource Technology. **(2009)**; vol. 100, pp: 2580–2587. DOI [10.1016/j.biortech.2008.11.052](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.052)
- [66] Henriques L. Cellulose solutions: Dissolution, regeneration, solution structure and molecular interactions. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra. Tesis. **(2015)**. <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/29319/1/Cellulose%20solutions.pdf>
- [67] Kuzmina O., Sashina E., Troshenkowa S. and Wawro D. Dissolved State of Cellulose in Ionic Liquids - the Impact of Water. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. **(2010)**; vol. 18, No. 3, pp: 32-37. <http://www.fibtex.lodz.pl/article350.html>
- [68] Mora M., Meli L., Doherty T., Linhardt R. and Dordick J. Room Temperature Ionic Liquids as Emerging Solvents for the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. Biotechnology and Bioengineering. **(2011)**, vol. 108, No. 6. DOI [10.1002/bit.23108](https://doi.org/10.1002/bit.23108)
- [69] Perales M. Modificación Estructural del Polietiléntereftalato con Ácido Poliláctico. Síntesis de Polímeros Biodegradables. Instituto Politécnico Nacional. Tesis. (2012). <https://www.repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/9219>

- [70] Segal L. Creely J.J., Martin A.E. and Conrad C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **(1959)**; vol-29, pp: 786–794. [DOI 10.1177/004051755902901003](https://doi.org/10.1177/004051755902901003)
- [71] French A. and Santiago M. Cellulose polymorphy, crystallite size, and the Segal Crystallinity Index. *Cellulose* **(2013)**; vol. 20, pp:583–588. [DOI 10.1007/s10570-012-9833-y](https://doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y)
- [72] Ioelovich M.Y. and Veveris G.P. Determination of Cellulose Crystallinity by X-ray Diffraction Method. *J. Wood Chemistry* **(1987)**; vol. 5, pp:72-80. <http://www.tandfonline.com/toc/lwct20/5/4>
- [73] Jiang L., Zheng A., Zhao Z., He F., Li H. and Wu N. The comparison of obtaining fermentable sugars from cellulose by enzymatic hydrolysis and fast pyrolysis. *Bioresource Technology* **(2016)**; vol. 200, pp; 8-13. [DOI 10.1016/j.biortech.2015.09.096](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.096)
- [74] Kostag M., Liebert T., and Heinze T. Acetone-Based Cellulose Solvent. *Macromol. Rapid Commun.* **(2014)**. [DOI 10.1002/marc.201400211](https://doi.org/10.1002/marc.201400211)
- [75] Moulthrop J., Swatloski R., Moyna G. and Rogers R. High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions. *Chem. Commun.* **(2005)**; pp 1557–1559. [DOI 10.1039/b417745b](https://doi.org/10.1039/b417745b)
- [76] Klernrn D., Heinze T., Philipp B and Wagenknecht W. New approaches to advanced polymers by selective cellulose functionalization. *Acta Polymer.*, **(1997)**, vol. 48, pp: 277-297. [DOI 10.1002/actp.1997.010480801](https://doi.org/10.1002/actp.1997.010480801)
- [77] Wen X., Wang H., Wei Y., Wang X. and Liu C. Preparation and characterization of cellulose laurate ester by catalyzed transesterification. *Carbohydrate Polymers* **(2017)**; vol. 168, pp: 247–254. [DOI 10.1016/j.carbpol.2017.03.074](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.074)
- [78] Khokhlova E., Kachala V. and Ananikov V. The First Molecular Level Monitoring of Carbohydrate Conversion to 5-Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquids.B2O3 - An Efficient Dual-Function Metal-Free Promoter for Environmentally Benign Applications. *ChemSusChem* **(2012)**; vol. 5, pp:783-789. [DOI 10.1002/cssc.201100670](https://doi.org/10.1002/cssc.201100670).
- [79] Kono H., Hashimoto H and Shimizu Y. NMR characterization of cellulose acetate: Chemical shift assignments, substituent effects, and chemical shift additivity. *Carbohydrate Polymers* **(2015)**; vol. 118, pp: 91-100. [DOI 10.1016/j.carbpol.2014.11.004](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.11.004)

- [80] Pan H., Hse C.Y., and Shupe T.F. Wood Liquefaction and its Application to Novolac Resin. Proc. Advanced Biomass Science and Technology for Bio-Based Products, Chinese Academy of Forestry Pub., Beijing, **(2009)**; 39-50. <https://www.fs.usda.gov/treearch/pubs/33608>
- [81] klug H. and Alexander L. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material. Journal of Polymer Science **(1955)**; vol. XVII,84. [DOI 10.1002/aic.690020128](https://doi.org/10.1002/aic.690020128)
- [82] Agostini M., Nogueira G., Weska R. and Masumi M. Preparation and Characterization of Insoluble Silk Fibroin/Chitosan Blend Films. Polymers **(2010)**; vol. 2, pp: 719-727. [DOI 10.3390/polym2040719](https://doi.org/10.3390/polym2040719)
- [83] Ciolacu D., Ciolacu F. and Popa V. Amorphous cellulose-structure and characterization. Cellulose Chem. Technol. **(2011)**; vol. 45 (1-2), pp:13-21. [ISSN 2457-9459](https://doi.org/10.1007/978-94-007-2457-9_459)
- [84] Singh M., Goswamib N., Sahaib A., Jain V., Mathura G. and Mathura A. Effect of media components on cell growth and bacterial cellulose production from Acetobacter aceti MTCC 2623. Carbohydrate Polymers. **(2013)**; vol. 94, pp:12–16. [DOI 10.1016/j.carbpol.2013.01.018](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.018)
- [85] Dutta R., Natha Y., Ochubiojoa M. and Buragohaina A. Extraction and characterization of microcrystalline cellulose from fodder grass; Setaria glauca (L) P. Beauv, and its potential as a drug delivery vehicle for isoniazid, a first line antituberculosis drug. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **(2013)**; vol. 108, pp:85– 89. [DOI 10.1016/j.colsurfb.2013.02.016](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.016)
- [86] Bertocchi C. Delneri D., Signore S., Weng Z. and Bruschi C. Characterization of microbial cellulose from a high-producing mutagenized Acetobacter pasteurianus strain. Biochimica et Biophysica Acta. **(1997)**; vol. 1336, pp: 211–217. <https://eurekamag.com/pdf/008/008298599.pdf>
- [87] Xu L., Lu X. and Cheng X. Preparation of modified cotton cellulose in ionic liquid and its adsorption of Cu(II) and Ni(II) from aqueous solutions. RSC Adv. **(2015)**; vol. 5, pp:79022–79030. [DOI 10.1039/c5ra08265j](https://doi.org/10.1039/c5ra08265j)
- [88] Liu C., Sun R., Qin M., Zhang A., Ren J., Xu F., Ye J, and Wu S. Chemical modification of ultrasound-pretreated sugarcane bagasse with maleic-anhydride. Industrial Crops and Products **(2007)**; vol. 26, pp: 212–219. [DOI :10.1016/j.indcrop.2007.03.007](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.03.007)

- [89] Zhang S., Zhang F., Pan Y., Jin L., Liu B., Mao Y. and Huang J. Multiwall-carbon-nanotube/cellulose composite fibers with enhanced mechanical and electrical properties by cellulose grafting. *RSC Advances* **(2018)**; vol. 8, pp: 5678–5684. DOI [10.1039/c7ra11304h](https://doi.org/10.1039/c7ra11304h)
- [90] Zhang Y., Li H., Li X., Gibril M and Yu M. Chemical modification of cellulose by in situ reactive extrusion in ionic liquid. *Carbohydrate Polymers* **(2014)**; vol. 99, pp: 126– 131. DOI [10.1016/j.carbpol.2013.07.084](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.084)
- [91] Chang S. and Chang H. Comparisons of the photostability of esterified wood. *Polymer Degradation and Stability* **(2001)**; vol. 71, pp: 261-266, DOI [10.1016/S0141-3910\(00\)00171-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00171-3)
- [92] Ghaemy M. and Behzadi F. Unsaturated Polyester from Glycolized PET Recycled from Postconsumer Soft-drink Bottles. *Iranian Polymer Journal* **(2002)**; vol. 1, No. 2, pp: 77-83. ISSN [1026-1265](https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.084)
- [93] Marinković A., Radoman T., Džunuzović E., Džunuzović J., Spasojević P., Isailović B. and Bugarski B. Mechanical properties of composites based on unsaturated polyester resins obtained by chemical recycling of poly (ethylene terephthalate). *Hem. ind.* **(2013)**; vol. 67 (6), pp: 913–922. DOI [10.2298/HEMIND130930077M](https://doi.org/10.2298/HEMIND130930077M)
- [94] Zahedi A., Rafizadehb M. and Ghafarian S. Unsaturated polyester resin via chemical recycling of off-grade poly(ethylene terephthalate). *Polym Int.* **(2009)**; vol.58, pp: 1084–1091. DOI [10.1002/pi.2637](https://doi.org/10.1002/pi.2637)
- [95] Hamdaoui L., Moussaouiti M. and Gmouh S. Homogeneous Esterification of Cellulose in the Mixture N-Butylpyridinium Chloride/Dimethylsulfoxide. *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Polymer Science*; vol. **(2016)**, ID 1756971, DOI [10.1155/2016/1756971](https://doi.org/10.1155/2016/1756971)
- [96] Birnin-Yauri A., Ibrahim N., Zainuddin N., Abdan K., Then Y. and Chieng B. Effect of Maleic Anhydride-Modified Poly(lactic acid) on the Properties of Its Hybrid Fiber Biocomposites. *Polymers* **(2017)**; vol. 9, 165. DOI [10.3390/polym9050165](https://doi.org/10.3390/polym9050165)
- [97] Huang F. Thermal Properties and Thermal Degradation of Cellulose Tri-Stearate (CTs). *Polymers* **(2012)**; vol. 4, pp: 1012-1024. DOI [10.3390/polym4021012](https://doi.org/10.3390/polym4021012)
- [98] Semsarilar M., Tom J., Ladmiral V. and Perrier S. Supramolecular hybrids of cellulose and synthetic polymers. *Polym. Chem.* **(2012)**. DOI [10.1039/c2py20385e](https://doi.org/10.1039/c2py20385e)
- [99] Tahvildari K., Mozafari S and Tarinsun N. Chemical Recycling of Poly Ethylene Terphthalat to Obtain Unsaturated Polyester Resins. *J. Appl. Chem. Res.* **(2010)**; vol. 12, pp: 59-68. ISSN : [2008-3815](https://doi.org/10.1039/c7ra11304h)